

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-335178

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01G 4/33

H01G 4/30

H05K 1/16

H05K 3/46

(21)Application number : 09-138927

(71)Applicant : KYOCERA CORP

(22)Date of filing : 28.05.1997

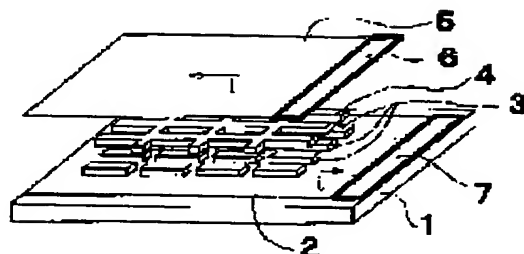
(72)Inventor : NANBU SHINJI

(54) THIN-FILM CAPACITOR AND CAPACITOR-INTEGRATED SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin-film capacitor and a laminated thin-film capacitor which, having large capacity and low inductance, can cope with a high-speed digital circuit.

SOLUTION: In a thin-film capacitor wherein electrode films 2 and 5 are formed on both surfaces of a dielectric thin-film, while the dielectric thin-film has plural split high dielectric constant bodies 3 allocated with interval with a low dielectric constant body 4 of amorphous SiO₂ allocated between plural split high dielectric constant bodies 3, the electrode films 2 and 5 formed on both surfaces of the dielectric thin film have capacity take-out parts 6 and 7 formed on the same side, respectively, while the currents flowing in the electrode films 2 and 5 are desirably opposite in direction. The thin-film capacitor may be integrated in a substrate, dependence on the case.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-335178

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

F I

H 0 1 G 4/33

H 0 1 G 4/06

1 0 2

4/30

3 0 1

4/30

3 0 1 E

H 0 5 K 1/16

H 0 5 K 1/16

D

3/46

3/46

Q

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号

特願平9-138927

(22) 出願日

平成9年(1997)5月28日

(71) 出願人 000006633

京セラ株式会社

京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町6番地

(72) 発明者 南部 信次

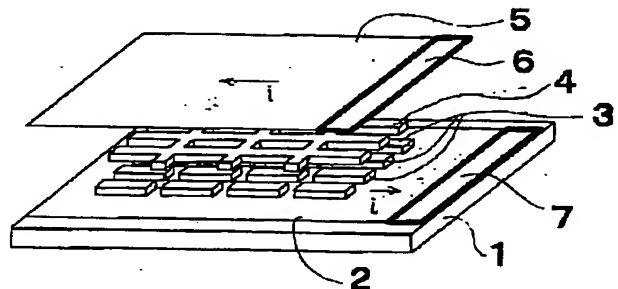
鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 薄膜コンデンサおよびコンデンサ内蔵基板

(57) 【要約】

【課題】 高速デジタル回路に対応可能な、大容量で、かつ低インダクタンスの薄膜コンデンサおよび積層型薄膜コンデンサを提供する。

【解決手段】 誘電体薄膜10の両面に電極膜2、5を形成してなる薄膜コンデンサであって、誘電体薄膜10が複数の分割高誘電率体3を離間して配置し、かつ複数の分割高誘電率体3の間にアモルファスSiO₂からなる低誘電率体4を配置してなるもので、誘電体薄膜10の両面に形成された電極膜2、5には、同一側にそれぞれ容量取出部6、7が形成されており、電極膜2、5を流れる電流がそれぞれ逆方向とされていることが望ましい。また、上記の薄膜コンデンサが基板内に内蔵される場合もある。



【特許請求の範囲】

【請求項1】誘電体薄膜の両面にそれぞれ電極膜を形成してなる薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜が複数の分割高誘電率体を離間して配置し、かつ前記複数の分割高誘電率体の間にアモルファス SiO_2 からなる低誘電率体を配置して構成されることを特徴とする薄膜コンデンサ。

【請求項2】誘電体薄膜の両面に形成された電極膜には、同一側にそれぞれ容量取出部が形成されており、電極膜を流れる電流が逆方向とされていることを特徴とする請求項1記載の薄膜コンデンサ。

【請求項3】請求項1または2記載の薄膜コンデンサが基板内に内蔵されていることを特徴とするコンデンサ内蔵基板。

【請求項4】分割高誘電率体は、金属元素としてPb、MgおよびNbを含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚 $2\mu\text{m}$ 以下の薄膜であって、測定周波数 1kHz （室温）での比誘電率が 2500 以上、 100MHz （室温）での比誘電率が 2000 以上であり、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内（ $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ ）であり、直流電界 $5\text{V}/\mu\text{m}$ 印加時の比誘電率の減少率が 40% 以内であることを特徴とする請求項1または2記載の薄膜コンデンサ。

【請求項5】分割高誘電率体は、金属元素としてBa、Ti、ZrおよびSnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる薄膜であって、これらの成分を $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ と表した時の x および y が、図1における線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径 d が $0.10\sim 0.25\mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項1または2記載の薄膜コンデンサ。

	x	y
A	0.01	0.01
B	0.01	0.05
C	0.025	0.08
D	0.05	0.05
E	0.10	0.05
F	0.10	0.01

【請求項6】複数の誘電体薄膜と複数の電極膜を交互に積層してなる薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜が複数の分割高誘電率体を離間して配置し、かつ前記複数の分割高誘電率体の間にアモルファス SiO_2 からなる低誘電率体を配置して構成されることを特徴とする薄膜コンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は薄膜コンデンサおよびコンデンサ内蔵基板に関し、特に、高速動作する電気回路に配設され、高周波ノイズのバイパス用、もしくは電源電圧の変動防止用に供される、大容量低インダクタ

ンスの薄膜コンデンサ、およびこの薄膜コンデンサを内蔵した基板に関する。

【0002】

【従来技術】電子機器の小型化、高機能化に伴い、電子機器内に設置される電子部品にも小型化、薄型化、高周波対応などの要求が強くなってきている。特に大量の情報を高速に処理する必要のあるコンピュータの高速デジタル回路では、メインフレームをはじめパーソナルコンピュータレベルにおいても、CPUチップ内のクロック周波数は 100MHz から数百 MHz 、チップ間バスのクロック周波数も 30MHz から 75MHz と高速化が顕著である。

【0003】また、LSIの集積度が高まりチップ内の素子数の増大につれ、消費電力を抑えるために電源電圧は低下の傾向にある。これらIC回路の高速化、高密度化、低電圧化に伴い、コンデンサ等の受動部品も小型大容量化と併せて、高周波もしくは高速パルスに対して優れた特性を示すことが必須になってきている。

【0004】コンデンサを小型大容量にするためには一対の電極に挟持された誘電体を薄くし、薄膜化することが最も有効である。薄膜化は上述した電圧の低下の傾向にも適合している。一方、IC回路の高速動作に伴う諸問題は各素子の小型化よりも一層深刻な問題である。このうち、コンデンサの役割である高周波ノイズの除去機能において、特に重要となるのは、論理回路の同時切り替えが同時に発生したときに生ずる電源電圧の瞬間的な低下を、コンデンサに蓄積されたエネルギーを瞬時に供給することにより低減する機能である。いわゆるデカップリングコンデンサである。

【0005】デカップリングコンデンサに要求される性能は、クロック周波数よりも速い負荷部の電流変動に対して、いかにすばやく電流を供給できるかにある。従って、 100MHz から 1GHz における周波数領域に対してコンデンサとして確実に機能しなければならない。しかし、実際のコンデンサ素子は静電容量成分の他に、抵抗成分、インダクタンス成分を持つ。容量成分のインピーダンスは周波数増加とともに減少し、インダクタンス成分は周波数の増加とともに増大する。

【0006】すなわち、コンデンサの静電容量を C 、インダクタンスを L とすると、この素子の共振周波数は $f_0 = 1 / (2\pi(CL)^{1/2})$ と書け、共振周波数でのインピーダンスが抵抗成分 R を与える。 $f < f_0$ ではこの素子は電荷供給源のコンデンサとしてふるまい、逆に $f > f_0$ ではインダクタンスとしてふるまい、この素子自体が高周波ノイズの発生源となってしまう。このため、ICの動作周波数が高くなるにつれ、コンデンサ素子自体の持つインダクタンスが、供給すべき過渡電流を制限してしまい、ロジック回路側の電源電圧の瞬時低下、または新たな電圧ノイズを発生させてしまう。結果として、ロジック回路上のエラーを引き起こしてしま

う。

【0007】特に最近のLSIは総素子数の増大による消費電力増大を抑えるために電源電圧は低下しており、電源電圧の許容変動幅も小さくなっている。従って、高速動作時の電圧変動幅を最小に抑えるため、デカップリングコンデンサ素子自身の持つインダクタンスを減少させ、 f_0 をICの動作周波数よりも高周波側にもってゆくことが望まれている。

【0008】コンデンサのインダクタンスは電極構造やその大きさに依存することが知られており、電極形状とそこを流れる高周波電流分布の最適化が必要であるが、それにも限界がある。電荷の供給源としてのデカップリングコンデンサを考えれば、低インダクタンスのみならず、電圧変動をできるだけ小さくするためには大容量が必要である。

【0009】しかしながら、上記式から理解できるように、単に容量を大きくすれば、 f_0 が小さくなり高周波でのコンデンサとしての機能が劣化してしまう。高周波特性の観点からは、Cを小さくしなければならないが、電源電圧の瞬時低下に対応する電荷供給源としては大容量が必要であり、この二律背反を解決しなければ1GHzまでのクロック周波数に対応できるデカップリングコンデンサの実現は困難である。

【0010】ところで、インダクタンスを減少させる方法は3種類考えられる。第1は電流経路の長さを最小にする方法、第2は電流経路をループ構造としループ断面積を最小にする方法、第3は電流経路をn個に分配して実効的なインダクタンスを $1/n$ にする方法である。

【0011】第1の方法は、単位面積あたりの容量を増加させて小型化を図ればよく、コンデンサ素子を薄膜化・小型化することにより達成できる。大容量で高周波特性の良好なコンデンサを得る目的で、誘電体厚さを $1\mu\text{m}$ 以下に薄膜化した例として特開昭60-94716号公報がある。

【0012】第2の方法は、一本の電流経路が形成する磁場を、近接する別の電流経路が形成する磁場により相殺低減する効果であるから、コンデンサを形成する一対の電極板、または電極層に流れる電流の向きをできるだけ同一方向にしないようにすればよい。

【0013】第3の方法では、多数に分割したコンデンサを並列接続することによって低インダクタンス化が図れると同時に低インピーダンス化が実現できる。分割された一つ一つのコンデンサの容量は小さく、高周波特性を示す共振周波数 f_0 を大きくすることができ、このことは文献(T. H. Hubung他、IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, Vol.37, NO.2 (1995), 155)においても、チップ間バスのプリント基板に多数のチップコンデンサを配置した例において、理論的・実験的に実証されている。

【0014】上記第3の方法を活用したものとして、U. 50

S. Patent4,853,827に開示されるものが知られている。これには多数の誘電体ペレットを一対の電極ではさみ、ペレット間の間隙を低誘電率の樹脂で埋めた、大容量かつ低インダクタンスのコンデンサが開示され、誘電体層の厚みが 0.3mm で直径が 0.51mm の円板状のバルクセラミックス(比誘電率 $=15000$)を100個電極間に挿入し、その間隙を低誘電率樹脂で埋めることにより、実効容量 312 nF/sq.-in. ($=0.4836\text{ nF/mm}^2$)の低インダクタンスコンデンサが得られている。

10 【0015】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、厚みが数百 μm 以上のバルクセラミックスを用いているために、比誘電率の大きな誘電体材料を用いたとしても、実効容量の上限はたかだか 1 nF/mm^2 であり、さらに1対の電極間距離が数百 μm であるために、前述の第2の方法を用いて相互インダクタンスの効果によって、低インダクタンス化を図ることができない。

【0016】また、低誘電率材料として、樹脂を用いているために誘電損失が大きく、コンデンサ素子の低抵抗化の観点からは好ましくない。デカップリングコンデンサの電極間距離を小さくし、薄膜化($1\mu\text{m}$ 以下)することによって、ノイズ除去能力が向上することは、シミュレーションにより理論的に実証されている(Z. Wu, Y. Chen, and J. Fang, Proc. Electron. Compo. Conf. 44th (1994), p.945.)が、電極間の誘電体の比誘電率はたかだか2.5までのシミュレーションであり、高集積回路に対応すべき数10から数100nFの容量に関する記述はない。

【0017】また、薄膜誘電体層を利用した例としては特開平4-211191号、特開平8-88318号があるが、コンデンサの単位面積当たりの容量は最大で、 4 nF/mm^2 と大きい、低インダクタンスを与える構造とはなっておらず、共振周波数を十分高くとることができない。

【0018】現行の積層チップコンデンサにおいては実現可能なインダクタンスの値はたかだか 100 pH であり、容量が 100 nF のデカップリングコンデンサでは、共振周波数 f_0 は 50 MHz 程度となる。それゆえ、今後の数百MHzから1GHzの高速デジタル回路に対応するためには、少なくともインダクタンスが数十pH以下のレベルのデカップリングコンデンサが必要となる。

【0019】さらに、パッケージや多層基板内に装着されるタイプにおいても、同様の課題が存在する。コンデンサの低インダクタンス化を図る方法は前述したように、3種類の方法があるが、上記大幅な低インダクタンス化を図るには数百MHzにおいても高い比誘電率を示す誘電体薄膜を用いて、1)電極面積を小さくし、2)対面する電極に流れる電流を逆方向にし、その電流経路をできるだけ短くする構造を実現し、3)並列分割構造

により共振周波数を100MHz以上にする必要があり、

【0020】一方、チタン酸バリウムに代表される、自発磁化をもち、高い比誘電率を示す強誘電体においては、薄膜化にしたがってその比誘電率が減少してゆく事実が最近明らかにされつつあり、チタン酸バリウムやジルコン酸チタン酸鉛では1μm以下の膜厚では比誘電率はたかだか1000程度以下であり、高容量の観点からも限界がある。

【0021】さらに、1000以上の高い比誘電率をもつ強誘電体では、その巨視的な自発分極が高周波に 응답できなくなり、数十MHz以上での周波数分散（周波数とともに、比誘電率が大幅に減少すること）を示すことが知られている。高速デジタルIC回路でのノイズは、広いバンド幅にわたる高周波成分を含むため、高周波における誘電分散を示す材料では正常な電荷供給源としての機能を果たせない可能性がある。

【0022】本発明は、数百MHzから1GHzの高速デジタル回路に対応しうる大容量で、かつ低インダクタンスの薄膜コンデンサおよびコンデンサ内蔵基板を提供することを目的とする。

【0023】

【課題を解決するための手段】本発明の薄膜コンデンサは、誘電体薄膜の両面にそれぞれ電極膜を形成してなる薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜が複数の分割高誘電率体を離間して配置し、かつ前記複数の分割高誘電率体の間にアモルファスSiO₂からなる低誘電率体を配置して構成されるものである。ここで、誘電体薄膜の両面に形成された電極膜には、同一側にそれぞれ容量取出部が形成されており、電極膜を流れる電流が逆方向とされていることが望ましい。

【0024】また、本発明のコンデンサ内蔵基板は、上記薄膜コンデンサが基板内に内蔵されているものである。

【0025】上記分割高誘電率体は、金属元素としてPb、MgおよびNbを含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚2μm以下の薄膜であって、測定周波数1kHz（室温）での比誘電率が2500以上、100MHz（室温）での比誘電率が2000以上であり、かつ比誘電率の温度特性が±15%以内（-40℃～85℃）であり、直流電界5V/μm印加時の比誘電率の減少率が40%以内であることが望ましい。

【0026】また、分割高誘電率体は、金属元素としてBa、Ti、ZrおよびSnを含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる薄膜であって、これらの成分をBaTi_{1-x}Zr_xSn_yO₃と表した時のxおよびyが、図1における線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径dが0.10～0.25μmであることが望ましい。

【0027】

	(x , y)
A	(0.01 , 0.01)
B	(0.01 , 0.05)
C	(0.025 , 0.08)
D	(0.05 , 0.05)
E	(0.10 , 0.05)
F	(0.10 , 0.01)

さらに、本発明の薄膜コンデンサは、複数の誘電体薄膜と複数の電極膜を交互に積層してなる薄膜コンデンサであって、前記誘電体薄膜が複数の分割高誘電率体を離間して配置し、かつ前記複数の分割高誘電率体の間にアモルファスSiO₂からなる低誘電率体を配置して構成されるものである。

【0028】

【作用】本発明の薄膜コンデンサは、例えば、パッケージあるいは多層配線基板における電源層とグランド層を1対の電極とするデカップリングコンデンサであり、誘電体層を分割することにより、大容量、低インダクタンスが同時に実現でき、超高速IC回路のデルタIノイズ低減に顕著な効果が期待できる。

【0029】さらに、上記USP4,853,827では、低誘電率樹脂を誘電体間に充填していたため、誘電損失が大きく、ICへの電荷供給に多大なエネルギーロスを伴うという問題があったが、本発明では、分割誘電体間の充填に低損失低誘電率アモルファスSiO₂を用いることにより、分割高誘電率体の電束密度の漏れを小さくし、分割コンデンサの並列接続効果を増大させることができ、低インダクタンス化を向上できるとともに、低誘電損失すなわち、低抵抗を実現することができるため、デカップリングコンデンサとしての機能を大幅に向上できる。

【0030】そして、薄膜コンデンサの分割高誘電率体として、上記した所定の組成のものを用いることにより、容量を増大することができ、しかも上記した誘電体薄膜は比誘電率の周波数依存性が小さいため、高周波領域においても高い比誘電率を有することができ、高周波領域における容量を増大することができる。

【0031】従って、本発明の薄膜コンデンサは、高容量、低インダクタンス、低抵抗を達成することができる。

【0032】

【発明の実施の形態】本発明の薄膜コンデンサは、基板上の電源層とグランド層の間に1000以上の高い比誘電率をもつ分割高誘電率体と、それを取り囲む形状の比誘電率が4の低誘電率体の部分よりなるものである。

【0033】図2に本発明の薄膜コンデンサの基本構成例を示す。この図2において、基板1の上面にはグランド層としての電極膜2が設けられ、この電極膜2の上面には、図3に示すように、平面形状が長方形の複数の

分割高誘電率体3が相互に離間された状態で配置され、これらの分割高誘電率体3相互間の隙間に、アモルファス SiO_2 からなる低誘電率体4が形成されている。分割高誘電率体3相互間の間隔は、 $50 \sim 200 \mu\text{m}$ とされ、電束密度の分離という点から $100 \sim 200 \mu\text{m}$ が望ましい。

【0034】複数の分割高誘電率体3と、これらの間を充填する低誘電率体4により誘電体薄膜10が構成されている。誘電体薄膜10の上面には、図1に示したように、電源層としての電極膜5が形成されている。電極膜5と電極膜2には、同一側にそれぞれ容量取出部6、7が一体に形成されており、電極膜(グランド層)2と電極膜(電源層)5を流れる電流 i は逆方向とされている。電源回路との接続を果たす容量取出部6、7は、例えば、外付けコンデンサであれば、ハンダによりバンプが形成され外部回路に接続される。また、基板内蔵型であればビアホールによる接続でもよい。

【0035】大容量でかつ低インダクタンスのデカップリングコンデンサを得るためには、図2で示されたように、分割された分割高誘電率体部分によるコンデンサの容量を C 、インダクタンスを L 、抵抗を R とし、それらを n 個並列に接続したコンデンサ素子と考えると、簡単な回路解析により、このコンデンサ素子のインピーダンスは $Z = 1 / [n/R - j/\omega(L/n) + j\omega(nC)]$ と書け、このコンデンサ素子の実効容量は nC 、実効インダクタンスは L/n 、実効抵抗は R/n となる。また、共振周波数は $1/2\pi(LC)^{1/2}$ である。すなわち、図2で与えられるような並列接続素子を実現すれば、大容量でかつきわめて高い共振周波数を有し、 100MHz から 1GHz までのクロック周波数に対応できるデカップリングコンデンサを作ることができる。

【0036】本発明で用いられる基板材料としては、アルミナ、サファイア、 MgO 単結晶、 SrTiO_3 単結晶、低誘電率ガラスセラミックス、 AlN 、あるいはプラスチック樹脂、薄膜チタン被覆シリコン、または銅(Cu)、ニッケル(Ni)、チタン(Ti)、スズ(Sn)、ステンレススチール(Fe)薄膜もしくは薄板が望ましいが、薄膜との反応性が小さく、安価で強度が大きく、かつ基板上に形成される金属薄膜の結晶性という点からアルミナ、サファイアが望ましく、一方、下部電極自体を基板として選択するならば、高周波領域における低抵抗化の点で銅(Cu)薄板または銅(Cu)薄膜が望ましい。

【0037】また、本発明の誘電体薄膜をはさむ電極は、例えば、白金(Pt)、金(Au)、パラジウム(Pd)、銅(Cu)薄膜等があり、これらのうちでも白金(Pt)と金(Au)薄膜が最適である。 Pt 、 Au は誘電体との反応性が小さく、また酸化されにくい為、誘電体との界面に低誘電率相が形成されにくい為である。電極形成は、ゾルゲル、スパッタ、 CVD 、蒸

着、メタライズ等があるが、低温合成が可能で誘電体薄膜との反応が抑止できるマグネトロンスパッタ法などの気相合成法が望ましい。

【0038】低誘電率体はアモルファス SiO_2 からなるものであるが、分割高誘電率体層の間に充填するには、ゾルゲル、スパッタ、 CVD 、蒸着等の方法があるが、高誘電率体層との反応を抑止できるマグネトロンスパッタ法などの気相合成法が採用することが望ましい。

【0039】分割高誘電率体としては、高周波領域において高誘電率を有するものであれば良いが、その膜厚は $1 \mu\text{m}$ 以下が望ましい。また、誘電体薄膜は、金属元素として Pb 、 Mg および Nb を含むペロブスカイト型複合酸化物結晶からなる膜厚 $2 \mu\text{m}$ 以下の薄膜であって、測定周波数 1kHz (室温)での比誘電率が 2500 以上、 100MHz (室温)での比誘電率が 2000 以上であり、かつ比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内($-40^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$)であり、直流電界 $5\text{V}/\mu\text{m}$ 印加時の比誘電率の減少率が 40% 以内であるものが望ましい。

【0040】また、誘電体薄膜の他の例として、金属元素として Ba 、 Ti 、 Zr および Sn を含有するペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体薄膜であって、これらの成分を $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ と表した時の x および y が、図1における線分 $A-B-C-D-E-F-A$ で囲まれる範囲内にあり、かつ、ペロブスカイト結晶の平均結晶粒径 d が $0.10 \sim 0.25 \mu\text{m}$ のものも用いられる。

【0041】尚、本発明においては上記した誘電体薄膜が特に望ましいが、上記した以外の PZT 、 PLZT 、 BaTiO_3 、 SrTiO_3 、 Ta_2O_5 等の誘電体薄膜であっても良く、特に限定されるものではない。このような誘電体層は、 PVD 法、 CVD 法、ゾルゲル法等の公知の方法により作製される。

【0042】上記した Pb-Mg-Nb 系および $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ で表される組成の誘電体薄膜が望ましい理由は、巨視的な自発分極を持たないため高周波での誘電分散が小さく、かつナノメータースケールにおけるイオン配列のゆらぎによって高い比誘電率を示すことが理論的に予測されたためである。これらバルク形態におけるナノメータースケールの構造ゆらぎを変化させることなく薄膜形態として作製するためには、組成比およびナノスケールにおけるイオン配列を材料合成の初期の段階からコントロールできるゾル・ゲル法、またはマグネトロンスパッタや MOCVD 等の気相合成法が最適である。よって、薄膜候補材料として、バルクセラミックスにおいて、巨視的な自発分極はもたないが、局所的なナノメータースケールにおいて分極構造をとるいわゆる Pb 系リラクサー誘電体と、やはり自発分極をもたないが、相の共存によって高い誘電率を示す $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti})\text{O}_3$ 系材料に着目したのである。

【0043】 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN)

薄膜を作製する際には、他の求核性を有する有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子、或いはMgNb複合アルコキシド分子を部分的に加水分解したゾルをMgNb前駆体として用いて合成したPMN前駆体溶液を用いることにより、測定周波数1kHz（室温）での誘電率が2500以上の高い比誘電率を有するPMN薄膜を作製することができる。

【0044】さらに、この薄膜は、誘電率の周波数依存性が小さく、測定周波数100MHzにおいても、比誘電率が2000以上を示し、高周波においても薄膜コンデンサ材料として有用である。

【0045】一方、単結晶あるいはバルクセラミックスのBaTiO₃は120℃、10℃、-70℃に相転移点が存在し、その近傍で比誘電率が高くなることはよく知られているところである。本発明の誘電体薄膜では、BaTiO₃のTi原子をZr原子及びSn原子にて置換することにより、3点の相転移点は室温付近にシフトし、室温で3種類の相転移ピークが重なることにより、高い比誘電率を実現している。即ち、ナノメータスケールでの相の共存効果が薄膜形態においても実現されているのである。

【0046】また薄膜中の平均結晶粒径を小さくしていた場合、強誘電的性質から常誘電的性質に変化するために、比誘電率は多少低下するが直流電圧がかかった状態の比誘電率の低下が抑制され、DCバイアス特性は良好となる。なおかつ、強誘電性の起源である自発分極が消失するため自発分極に起因する比誘電率の周波数分散が小さくなり、100MHz以上の高周波においても、大きな比誘電率を示すのである。

【0047】Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃（PMN）薄膜の作製について説明する。

【0048】まず鉛（Pb）の有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種の鉛化合物をR₁OH、R₂OC₂H₄OH、R₃COOH（R₁、R₂、R₃：炭素数1以上のアルキル基）で示される溶媒に混合する。この時、鉛化合物が結晶水を含む場合には、作製したPb前駆体溶液中に水が存在しないように脱水処理する。

【0049】次にMg、及びNbの有機酸塩、無機塩、アルコキシドから選択される少なくとも1種のMg化合物、Nb化合物をMg：Nb=1：2のモル比でR₁OH、R₂OC₂H₄OH、R₃COOH（R₁、R₂、R₃：炭素数1以上のアルキル基）で示される溶媒に混合する。混合後、所定の操作を行い、IRスペクトルにおいて656cm⁻¹付近に吸収を有し、他の求核性の有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成する。

【0050】IRスペクトルにおいて656cm⁻¹付近

に吸収を有するMgNb複合アルコキシド分子を得るには、以下のような方法がある。（1）MgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、例えば酸等の触媒の共存下で還流操作を行うことにより、分子内での脱エーテル反応を促進する方法。（2）上記のようにMgおよびNbのアルコキシド原料を溶媒に混合し、溶媒の沸点まで溶液の温度を上昇させ、還流操作による複合化を行った後、無水酢酸、エタノールアミン等に代表される安定化剤を添加する方法。（3）Mgのカルボン酸塩とNbのアルコキシドとの還流操作により、分子内での脱エステル反応を促進する方法。（4）Mgの水酸化物とNbのアルコキシド、あるいはMgのアルコキシドとNbの水酸化物の還流操作により、分子内での脱アルコール反応を促進する。（5）鉛前駆体の求核性を小さくする為、前述の無水酢酸、エタノールアミン等の安定化剤を添加する方法。以上のいずれかの手法を用いる事により、他の求核性有機金属化合物の存在下においても安定なMg-O-Nb結合を有するMgNb複合アルコキシド分子を合成できる。これらのうちでも、安定なMg-O-Nb結合を有するという点から、（2）および（3）の方法が望ましい。

【0051】また、合成した上記MgNb複合アルコキシド溶液に水と溶媒の混合溶液を適下し、部分加水分解を行い、前述のMgNb複合アルコキシドが重縮合したMgNbゾルを形成させる。部分加水分解とは、分子内のアルコキシル基の一部を水酸基と置換し、置換された分子内での脱水、あるいは脱アルコール反応により、重縮合させる方法である。

【0052】作製したPb前駆体溶液とMgNb複合アルコキシド溶液、あるいはMgNbゾルをPb：（Mg+Nb）=1：1のモル比で混合し、PMN前駆体溶液とする。

【0053】作製したPMN前駆体溶液を基板上にスピンコート法、ディップコート法、スプレー法等の手法により成膜する。

【0054】成膜後、300～400℃の温度で1分間熱処理を行い、膜中に残留した有機物を燃焼させ、ゲル膜とする。1回の膜厚は0.1μm以下が望ましい。

【0055】成膜—熱処理を所定の膜厚になるまで繰り返した後、750～850℃で焼成を行い、本発明の結晶質の誘電体薄膜が作製される。得られた誘電体薄膜の膜厚は2μm以下であるが、これより厚くなると工程数が増加し、また、コンデンサを構成した場合、容量が小さくなるからである。誘電体薄膜の膜厚は、製造の容易性、膜質劣化の点で1μm以下が望ましく、さらに膜の絶縁性を考慮すると特に0.3～1μmが望ましい。

【0056】このようなPMN薄膜は、MgNb複合アルコキシド分子を合成する際、Mg及びNbの金属化合物間の反応促進、及び複合アルコキシド分子を安定化す

る手法を用い、他の求核性有機金属化合物の存在下においても、安定な $Mg-O-Nb$ 結合を有する $MgNb$ 複合アルコキシドを合成させ、この $MgNb$ 複合アルコキシド分子を含む溶液と Pb 前駆体溶液とを混合して $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 前駆体溶液を合成する点に特徴がある。

【0057】この様な手法で得られた $MgNb$ 前駆体溶液は、赤外吸収スペクトル（以下、IRスペクトル）において、 656 cm^{-1} 付近に吸収を有し、溶液の段階で既にコランバイト（ $MgNb_2O_6$ ）に近い構造を持つ、強固な $Mg-O-Nb$ 結合を有する $MgNb$ 複合アルコキシド分子が形成されている。このため、他の求核性有機金属化合物（例えば酢酸鉛）に対して安定であり、 $Mg-O-Nb$ 結合が破壊されることなく、 $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 前駆体が形成される。

【0058】このPMN前駆体溶液を塗布し、焼成することにより、本発明の誘電体薄膜が得られる。これにより、PMN薄膜の場合には、測定周波数 1 kHz （室温）での比誘電率が 2500 以上、 100 MHz （室温）での比誘電率が 2000 以上、比誘電率の温度特性が $\pm 15\%$ 以内（ $-40^\circ\text{C}\sim 85^\circ\text{C}$ ）、直流電界 $5\text{ V}/\mu\text{m}$ 印加時の比誘電率の減少率が 40% 以内となる。

【0059】また、上記の $MgNb$ 複合アルコキシド分子を部分的に加水分解処理することにより数nmオーダーの $MgNb$ ゾルが形成され、この数nmオーダーの $MgNb$ ゾルを含む $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 前駆体が形成される。このPMN前駆体溶液を塗布し、焼成することにより、本発明の誘電体薄膜が得られる。これにより、上記と同様の特性が得られる。

【0060】そして、膜厚が $2\mu\text{m}$ 以下で、測定周波数 1 kHz での比誘電率が 3000 以上、 100 MHz での比誘電率が 2500 以上と高く、かつ温度特性の良好なペロブスカイト型複合酸化物からなる誘電体薄膜を一对の電極により挟持することにより、高誘電率の薄膜コンデンサを得ることができる。

【0061】 $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ 系薄膜について説明する。

【0062】本発明の誘電体薄膜は、 $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ と表した時、 x と y が図1に示した関係にあり、しかも平均結晶粒径 d が $0.10\sim 0.25\mu\text{m}$ を満足するものである。

【0063】ここで x と y が図1に示した線分A-B-C-D-E-F-Aで囲まれる範囲内としたのは、図1において線分B-C-D-Eよりも上方にある場合には、 $-25\sim 85^\circ\text{C}$ において静電容量の温度変化率が $\pm 8\%$ よりも大きくなるからである。また、線分E-Fよりも右側にある場合、即ち、 x が 0.10 よりも大きい場合には比誘電率が 1200 よりも小さくなるからである。

【0064】さらに、線分A-Bよりも左側にある場

合、即ち x が 0.01 よりも小さい場合には、DCバイアスに対する比誘電率の変化率が 30% よりも大きくなる傾向にあるからである。さらにまた、線分F-Aよりも下方にある場合、即ち y が 0.01 よりも小さい場合には、 $BaTiO_3$ のサイズ効果により比誘電率が小さくなる傾向にあるからである。

【0065】本発明においては、 x と y との関係が、図1における線分A-B-D-G-Aで囲まれる範囲内にあることが、比誘電率が大きく、静電容量の温度特性およびDCバイアス特性を向上するという点から望ましい。ここで、点G(x, y)は($0.05, 0.01$)である。

【0066】また、平均結晶粒径 d を $0.10\sim 0.25\mu\text{m}$ としたのは、平均結晶粒径 d が 0.10 よりも小さい場合には比誘電率が小さく、その温度特性も悪くなるからである。また、平均結晶粒径 d が $0.25\mu\text{m}$ よりも大きくなると、DCバイアスに対する比誘電率の変化率が大きくなるからである。平均結晶粒径 d は、比誘電率の向上という点から $0.14\sim 0.25\mu\text{m}$ であることが望ましい。

【0067】本発明の誘電体薄膜の膜厚は、耐絶縁性および膜の均質性という観点から、 $5\mu\text{m}$ 以下、特に、 $0.3\sim 2\mu\text{m}$ が望ましい。

【0068】本発明の誘電体薄膜は、先ず、金属元素としてBa, Ti, Zr, Snを含有するペロブスカイト型複合酸化物であって、これらの成分を $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ と表した時の x 及び y の値が図1の線分で囲まれる範囲内の原料溶液を作製し、この溶液を基板上に塗布した後、熱処理乾燥し、塗布と熱処理を繰り返して所望厚さの膜を形成し、焼成することにより得られる。

【0069】即ち、本発明の誘電体薄膜は、各成分の組成の制御、膜厚、微粒領域（ $0.05\sim 1\mu\text{m}$ ）での結晶粒径の制御が比較的容易な、以下のような方法で形成することが望ましい。

【0070】先ず、Ba, Ti, Zr, Snの各金属イオンを含有する有機酸塩、無機塩、あるいは金属アルコキシドのような有機金属化合物を出発原料とし、 $BaTi_{1-x}Zr_xSn_yO_3$ における x 及び y の範囲が図1の線分の範囲内を満足する組成となるように混合し、原料溶液を調製する。次に、この原料溶液を基板上に塗布する。溶液の塗布はスピンコーティング、ディップコーティングなどの種々の方法により行うことができる。また、 $Ba(Ti, Zr)O_3$ および $Ba(Ti, Sn)O_3$ 溶液を別々に作製し、交互に塗布することにより、所望の組成に調製しても良い。

【0071】次に、こうして基板上に塗布された塗膜から有機物を取り除くために大気中で $200\sim 600^\circ\text{C}$ で5秒～2分間熱処理を行い、その後、結晶化するために大気中で $700\sim 900^\circ\text{C}$ で30秒～10分間結晶化用

熱処理を行う。これらの塗布～結晶化用熱処理の一連のプロセスを繰り返すことにより所望の膜厚の誘電体薄膜を得、最後に0.10～0.25 μm の平均結晶粒径を得るために酸素含有雰囲気中で1050～1140℃で10分間～3時間焼成を行い、5 μm 以下、例えば、膜厚0.3～2 μm の本発明の誘電体薄膜を得る。平均結晶粒径は焼成温度や焼成時間により制御できる。

【0072】本発明においては、不可避不純物として、Sr, Ca, Na等が1重量%以下で混入する場合があるが、特性には影響はない。

【0073】また、得られた誘電体薄膜は、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ で表される結晶相の他に、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ 、 $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ が析出しているとも良い。

【0074】このような $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ 系薄膜では、 BaTiO_3 のTi原子をZr原子及びSn原子にて所定量置換することにより、3点の相転移点は室温付近にシフトし、室温で3種類の相転移ピークが重なることにより、高い比誘電率を実現している。

【0075】また、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ と $\text{BaTi}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$ では、同じBサイト置換量に対して3点の相転移点が異なる為、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ においてxとyを調整することにより、高誘電率を保ちながら温度特性は良好になる。

【0076】さらに薄膜中の平均結晶粒径を細かくしていった場合、強誘電体的性質に常誘電体的性質が現れるために、比誘電率は多少低下するが直流電圧がかかった状態の比誘電率の低下が抑制され、DCバイアス特性は良好となる。

【0077】さらにまた、測定周波数100MHz（室温）のような高周波領域においても、強誘電性の起源である自発分極が消失するため自発分極に起因する誘電率の周波数分散が小さくなり、高周波領域においても大きな比誘電率を有する。

【0078】即ち、本発明のセラミックコンデンサでは、誘電体薄膜の比誘電率が、測定周波数1KHzおよび100MHzでそれぞれ1200および1100以上であり、静電容量の温度特性もコンデンサのJIS規格におけるB特性を満足し、且つ直流電圧印加による静電容量の減少率（DCバイアス特性）も5V/ μm の電界印加時に30%未満と小さいため、低周波においてだけでなく、バイパスコンデンサやデカップリングコンデンサのようなLC等の高周波回路用のコンデンサとして優れたセラミックコンデンサを得ることができる。

【0079】尚、図2では、単板型の薄膜コンデンサについて記載したが、本願発明では、これに限定されるものではなく、複数の誘電体薄膜と複数の電極膜を交互に形成した積層タイプの薄膜コンデンサであっても良いことは勿論である。

【0080】

【実施例】先ず、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ からなる誘電体薄膜と、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ として表される誘電体薄膜を作製し、その特性を測定した。

【0081】① $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ からなる誘電体薄膜の作製

酢酸MgとNbエトキシドを1:2のモル比で秤量し、2-メトキシエタノール中で還流操作（124℃で24時間）を行い、 MgNb 複合アルコキシド溶液（ $\text{Mg} = 4.95\text{mmol}$ 、 $\text{Nb} 10.05\text{mmol}$ 、2-メトキシエタノール150mmol）を合成した。次に酢酸鉛（無水物）15mmolと150mmolの2-メトキシエタノールを混合し、120℃での蒸留操作により、Pb前駆体溶液を合成した。

【0082】 MgNb 前駆体溶液とPb前駆体溶液をモル比 $\text{Pb} : (\text{Mg} + \text{Nb}) = 1 : 1$ になるよう混合し、室温で十分攪拌し、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ （PMN）前駆体溶液を合成した。この溶液の濃度を2-メトキシエタノールで約3倍に希釈し、塗布溶液とした。

【0083】次に第1の電極層が形成されたサファイア基板上に、前記塗布溶液をスピncerで塗布し、乾燥させた後、300℃で熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布～熱処理の操作を繰り返した後、830℃で1分間（大気中）の焼成を行い、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 薄膜を得た。

【0084】この溶液の濃度を2-メトキシエタノールで約3倍に希釈し、塗布溶液とした。電極となるPt（111）が650℃でスパッタ蒸着されたサファイア単結晶基板上のPt電極の表面に、前記塗布溶液をスピncerで塗布し、乾燥させた後、300℃で熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布～熱処理の操作を繰り返した後、830℃で1分間（大気中）の焼成を行い、膜厚0.5 μm 、1.0 μm 、2.0 μm の3種類の $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ 薄膜を得た。得られた薄膜のX線回折結果より、ペロブスカイト生成率を計算するとそれぞれ約95%であった。

【0085】作製した全ての薄膜表面に直径0.2mmの金電極をスパッタ蒸着により形成し、薄膜コンデンサを作製し、LCRメータ（ヒュレットパッカード社製4284A）を用いて、25℃、1kHz（Ac100mV）の条件で比誘電率、誘電損失を求めた結果、それぞれ比誘電率が2620、誘電損失が0.036であった。また、図4に-40℃から+85℃の温度範囲での比誘電率の温度特性評価結果を示す。比誘電率kの温度変化率（ $\Delta k/k$ （25℃））は-9.6%から+6.0%と±15%以内であった。尚、 Δk は-40℃から+85℃の比誘電率の変化量、k（25℃）は25℃における比誘電率である。

【0086】図5に比誘電率の直流電界依存性を示す。直流電界5V/ μm での比誘電率の減少率は40%以内であった。

【0087】上記の薄膜コンデンサの1MHzから1.8GHzでのインピーダンス特性を、インピーダンスアナライザ（ヒュレットパッカード社製HP4291A）を用いて測定した。薄膜コンデンサの共振周波数が300MHz以上になるよう、電極面積および電極厚みを変更し、薄膜コンデンサの容量CとインダクタンスLを調整した。測定周波数100MHzでのインピーダンスから容量を算出し、比誘電率を求めると、2040であった。図6に比誘電率の周波数特性を示す。

【0088】また、温度特性および直流電界依存性は10kHzでの結果と同様であった。

【0089】②BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃として表される誘電体薄膜の作製

出発原料であるテトラ-イソ-プロポキシチタン、テトラ-n-プロポキシジルコニウム及びテトラ-イソ-プロポキシスズを、溶媒である2-メトキシエタノールに溶かし、それぞれ0.4M(mol/l)濃度のチタン溶液、ジルコニウム溶液及びスズ溶液を作製した。また金属バリウムを、溶媒である2-メトキシエタノールに溶解させ、0.4M濃度のバリウム溶液を作製した。これらの4種の溶液を、BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃と表した時のx及びyが表1の値となるように混合し、原料溶液を調製した。

【0090】ついで、これら各原料溶液を白金(Pt)基板上にそれぞれスピンコートし、得られた塗膜に対して大気中300℃で1分間熱処理乾燥を行い、その後、大気中750℃で5分間結晶化用熱処理を行った。このようなスピンコートによる溶液の塗布から結晶化用熱処理までの一連のプロセスを30回繰り返して行い、膜厚が0.8μmの薄膜を形成し、酸素雰囲気中1050~1140℃で1時間焼成を行い、膜厚0.6μmで表1の

平均結晶粒径dを有する誘電体薄膜を得た。

【0091】得られた誘電体薄膜をX線回折測定(XRD)により分析を行ったところ、いずれもペロブスカイト型酸化物のピークが確認された。また誘電体薄膜を走査電子顕微鏡(SEM)により観察し、平均結晶粒径を測定した。さらに、誘電特性の評価は、誘電体薄膜上にAuを蒸着して上部電極とし、下部電極であるPt層と平板コンデンサを形成することにより行った。測定はLCRメーターによって行い、測定周波数f=1kHz、印加電圧V_{rms}=100mVとした。室温での比誘電率(K)、誘電損失(DF)および-25℃と85℃の静電容量の変化率を測定し、これらの結果を表1に示す。

【0092】尚、-25℃の静電容量の変化率(%)は、-25℃の静電容量をC₋₂₅とし、25℃の静電容量をC₂₅とした時、 $(C_{-25} - C_{25}) \times 100 / C_{25}$ で求め、85℃の静電容量の変化率(%)は、85℃の静電容量をC₈₅とし、25℃の静電容量をC₂₅とした時、 $(C_{85} - C_{25}) \times 100 / C_{25}$ で求めた。またDCバイアス特性を、電圧を印加しない場合の静電容量C₀、5V/μmの電圧を印加したときの静電容量C₁とした時に、 $(C_0 - C_1) / C_0 \times 100$ で求め、表1に記載した。

【0093】また、インピーダンスアナライザ（ヒュレットパッカード社製HP4291A、フィクスチャーHP16092A）を用いて1MHz~1.8GHzにおける特性評価をおこなった。インピーダンス一周波数特性の測定により、100MHz（室温）における等価直列容量を評価し、比誘電率を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0094】

【表1】

試料 No.	x値	y値	平均結晶 粒径 d (μm)	比誘電 率 K 1KHz	比誘電 率 K 100MHz	誘電損失 DF (%)	DCバイアス 特性 E=5V/ μm (C)	静電容量の 温度変化率 (%)	
								-25℃	85℃
1	0.010	0.010	0.25	1890	1701	2.76	24.3	-4.50	-4.2
2	0.010	0.020	0.22	1790	1629	2.62	24.2	-5.60	-2.2
3	0.010	0.035	0.21	1780	1655	2.43	25.1	-5.32	-3.0
4	0.010	0.050	0.19	1770	1663	2.23	27.0	-5.08	-3.9
5	0.010	0.065	0.17	1735	1648	2.15	29.2	-3.80	-13.5
6	0.025	0.010	0.20	1473	1369	2.42	17.3	-5.50	-1.4
7	0.025	0.020	0.17	1510	1419	2.23	17.5	-7.10	1.8
8	0.025	0.035	0.15	1520	1444	2.20	18.0	-6.50	1.9
9	0.025	0.050	0.14	1520	1444	2.06	19.9	-5.80	2.0
10	0.025	0.065	0.13	1500	1455	1.81	22.4	-6.00	-7.3
11	0.025	0.080	0.13	1325	1285	1.73	25.0	2.20	-7.7
12	0.025	0.100	0.10	1115	1093	1.55	26.1	12.50	-21.0
13	0.050	0.010	0.17	1490	1430	2.54	23.4	-5.40	-2.0
14	0.050	0.020	0.15	1540	1478	2.21	23.5	-6.20	1.6
15	0.050	0.035	0.14	1520	1474	2.16	25.1	-5.80	0.7
16	0.050	0.050	0.14	1505	1459	2.11	26.5	-5.30	0
17	0.050	0.065	0.12	1500	1470	1.76	28.6	-8.00	-13.3
18	0.080	0.010	0.15	1340	1299	2.37	18.6	-3.90	-1.6
19	0.080	0.020	0.14	1380	1352	2.10	18.3	-4.50	0.7
20	0.080	0.035	0.13	1375	1347	2.07	21.0	-4.30	0
21	0.080	0.050	0.12	1350	1323	2.00	22.5	-3.60	-0.9
22	0.080	0.065	0.11	1320	1298	1.92	23.5	-5.80	-14.0
23	0.100	0.010	0.13	1205	1169	2.20	14.7	-2.50	-1.1
24	0.100	0.020	0.13	1240	1202	2.01	15.3	-3.20	0
25	0.100	0.035	0.12	1225	1200	1.95	16.8	-2.70	-0.8
26	0.100	0.050	0.10	1200	1176	1.88	18.2	-2.10	-1.7
27	0.100	0.065	0.09	1170	1158	1.75	20.7	5.50	-13.2
28	0.110	0.010	0.12	1080	1058	2.11	11.0	-1.90	-0.7
29	0.110	0.050	0.08	1030	1019	1.67	16.0	-1.40	-3.1

【0095】表1から判るように、図1の点A、B、C、D、E、F、Aの線分で囲まれる本発明の誘電体薄膜は、1KHzおよび100MHz（室温）における比誘電率はそれぞれ1200および1100以上の高誘電率を有し、静電容量の温度変化率も±8%以下と小さく、また誘電損失も2.76%以下と小さいことが判る。

【0096】また0.10μm未満の粒径の試料（No. 27, 29）では、1KHzにおける比誘電率は1200未満であるか、100MHzの比誘電率が1100未満となってしまう。

【0097】また、本発明では、DCバイアスに対する静電容量の変化は、5V/μm印加時においても30%未満の低下であり、1KHzおよび100MHz（室温）における比誘電率はそれぞれ1200および1100以上であり、静電容量の温度変化率は±8%未満であるのに対し、範囲外の例ではいずれも1KHzにおける比誘電率は1200未満であるか、100MHzの比誘電率が1100未満となってしまう。また、静電容量の温度変化率も±10%を越えるか、DCバイアスを印加することによる静電容量の減少が大きいことが判る。

30 【0098】さらに、本発明者等は、粉体を原料として作製した平均結晶粒径が10μmで、膜厚が20μmの従来のBaTi_{1-x}Zr_xSn_yO₃（xが0.05、yが0.05）の焼結体を作製し、上記と同様に比誘電率、DCバイアスに対する静電容量の変化率を測定したところ、1KHzにおける比誘電率が1500と高いが、DCバイアス5V/μm印加による静電容量が70%の低下であり、しかも、静電容量の温度特性はJIS規格のF特性を満足する程度、即ち、-25～85℃において-30～+85%程度であった。また、100MHzの比誘電率は10500であった。

【0099】実施例1

作製は以下のとおりの手順で行った。厚さ0.25mmのアルミナ焼結体基板上に第1のマスクパターンで白金ターゲットのスパッタにより第1の白金電極層を形成した。電極層の形成は高周波マグネトロンスパッタ法を用いた。スパッタ用ガスとしてプロセスチャンバー内にArガスを導入し、真空排気により圧力は6.7Paに維持した。

【0100】プロセスチャンバー内には基板ホルダーと3個のターゲットホルダーが設置され、3種類のターゲ

ット材料からのスパッタが可能である。スパッタ時には成膜する材料種のターゲット位置に基板ホルダーを移動させ、基板ターゲット間距離は60mmに固定した。

【0101】基板ホルダーとターゲット間には外部の高周波電源により13.56MHzの高周波電圧を印可し、ターゲット背面に設置された永久磁石により形成されたマグネトロン磁界により、ターゲット近傍に高密度のプラズマを生成させてターゲット表面のスパッタを行った。高周波電圧の印可は3個のターゲットに独立に可能であり、本実施例では基板に最近接のターゲットにのみ印可してプラズマを生成した。基板ホルダーはヒータによる加熱機構を有しており、スパッタ成膜中の基板温度は一定となるよう制御した。

【0102】また、基板ホルダーに設置された基板のターゲット側には厚さ0.1mmの金属マスクが3種類設置されており、成膜パターンに応じて必要なマスクが基板成膜面にセットできる構造とした。

【0103】上記したようにして得られたPb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃からなる塗布溶液を、第1の電極層が形成されたサファイア基板上にスピコートで塗布し、乾燥させた後、300℃で熱処理を1分間行い、ゲル膜を作製した。塗布溶液の塗布・熱処理の操作を繰り返した後、830℃で1分間(大気中)の焼成を行い、Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃薄膜を得た。

【0104】得られた上記誘電体薄膜の上にレジストを塗布しフォトリソグラフィ工程によって露光、現像し、これをマスクとするウェットエッチングにより、パターン形状に誘電体薄膜のパターニングを行い、分割高誘電率体を作製した。次に第3のマスクパターンをセットし、分割高誘電率体相互間にSiO₂ターゲットのスパッタにより低誘電率体を形成した。この低誘電率体(比誘電率4.0)は分割高誘電率体に隣接し、電場が分割高誘電率体に集中するため、コンデンサ素子として、分割高誘電率体による並列接続構造を形成するために設けられているものである。

【0105】その後、スパッタ法により第2の白金電極層を形成した。白金ターゲットのスパッタにより、上部電極すなわちパワー面を形成した。容量取出部として、下部電極を上部電極に比して大きく設定している。個々の分割高誘電率体の面積は0.2×0.2mm²であり、低誘電率体の幅は0.1mmである。素子全体の誘電体薄膜の面積は3×3mm²であり、分割高誘電率体より形成される単位コンデンサが100個並列接続された薄膜コンデンサとなっている。

【0106】作製した薄膜コンデンサの1MHzから1.8GHzでのインピーダンス特性を、インピーダンスアナライザー(ヒュレットパッカード社製HP4291A)を用いて測定した。実効容量が196nF(単位コンデンサ当たり、1.96nF)、実効インダクタンスが8pH(単位コンデンサ当たり800pH)、

実効抵抗が15mΩ(単位コンデンサ当たり1.5Ω)、共振周波数は127MHzであった。単位コンデンサ当たりの抵抗値が大きいのは、サブμm厚のPt薄膜電極を用いているためであり、電極厚みをより厚くすることでさらに、低抵抗とすることは可能である。

【0107】共振周波数をより高周波側に移動させるには、分割される個々の分割高誘電率体の面積を小さくすればよく、例えば0.1×0.1mm²、低誘電率層の幅を0.05mmとすると、実効容量は前記例と同程度となるが、単位コンデンサの数が4倍となるため、共振周波数は約254MHzと2倍とすることが可能である。

【0108】比較例として、上記構造で、アモルファスSiO₂の代わりにポリイミド樹脂からなる低誘電率樹脂を充填したところ、実効容量が210nF、実効インダクタンスは120pH、実効抵抗が48mΩであった。

【0109】実施例2

BaTi_{1-x}Zr_ySn_yO₃(x=0.05, y=0.02、表1の試料No.14)からなる塗布溶液を上記のように作製し、実施例1の試料と同様の電極形状の薄膜コンデンサを上記実施例1と同様にして作製した。この薄膜コンデンサの特性について上記実施例と同様にして求めた。

【0110】実効容量が102nF、実効インダクタンスは10pH、実効抵抗が14mΩであった。

【0111】

【発明の効果】以上詳述した様に、本発明によれば、誘電体薄膜を、分割高誘電率体とアモルファスSiO₂からなる低誘電率体により構成したので、大容量、低インダクタンスが同時に実現でき、超高速IC回路のノイズ低減を図ることができる。

【0112】即ち、分割高誘電率体の相互間に低損失低誘電率アモルファスSiO₂を充填したので、分割高誘電率体の電束密度の漏れを小さくし、低インダクタンス化を促進できるとともに、低誘電損失すなわち、低抵抗を実現できるため、ICへの効率的な電荷供給をすることができる。

【0113】よって、実効容量が100nF以上の大容量で、かつ低インダクタンス(10pH以下)、100MHz以上の共振周波数をもつ薄膜デカップリングコンデンサを提供することができ、数100MHzから1GHzのクロック周波数で動作する高速デジタルIC回路における同時切り替えノイズの効果的な除去、および電源電圧の定常的な安定化を図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】組成式BaTi_{1-x}Zr_ySn_yO₃において、横軸にx、縦軸にyを記載した図である。

【図2】本発明の薄膜コンデンサの基本構成を示す斜視図である。

【図3】図2の上部の電極膜を省略した状態の平面図である。

【図4】実施例で作製した $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 薄膜の測定周波数1kHzにおける比誘電率の温度特性を示す図である。

【図5】実施例で作製した $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ 薄膜の測定周波数1kHzにおける比誘電率の直流電界依存性を示す図である。

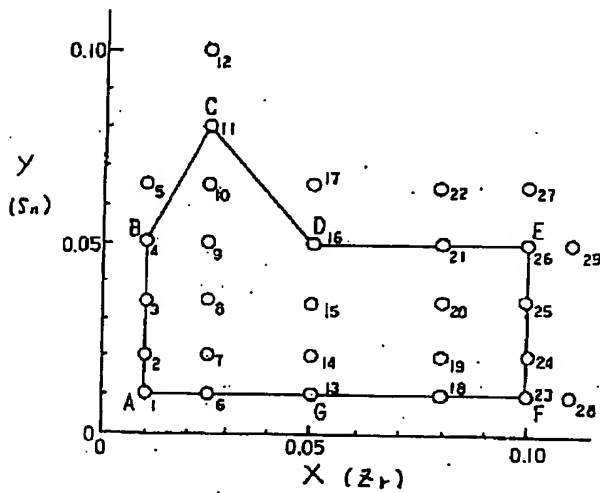
【図6】実施例で作製した $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ *

*、薄膜の比誘電率の周波数特性を示す図である。

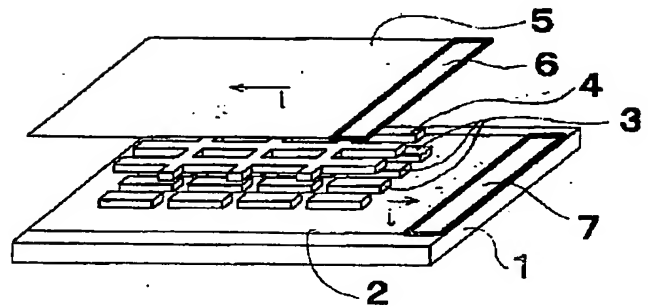
【符号の説明】

- 1・・・基板
- 2、5・・・電極膜
- 3・・・分割高誘電率体
- 4・・・低誘電率体
- 6、7・・・容量取出部
- 10・・・誘電体薄膜

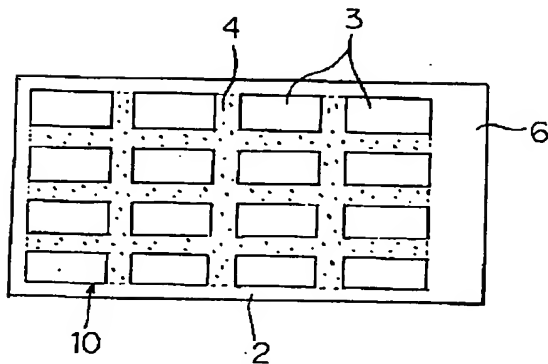
【図1】



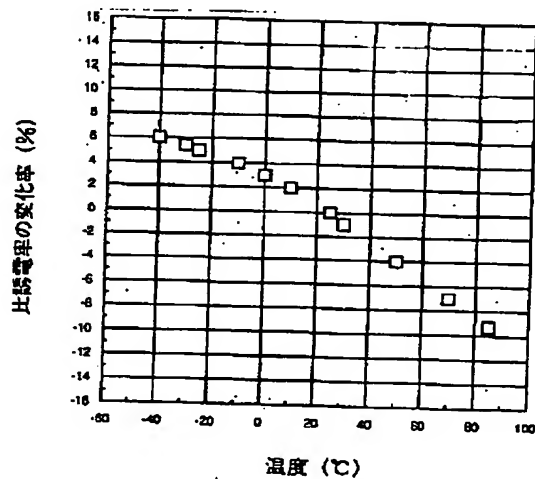
【図2】



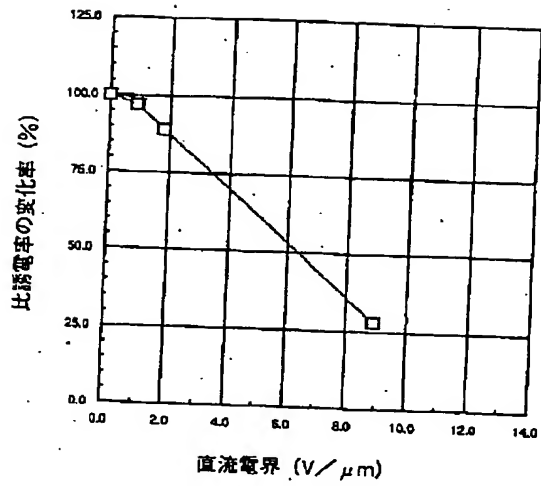
【図3】



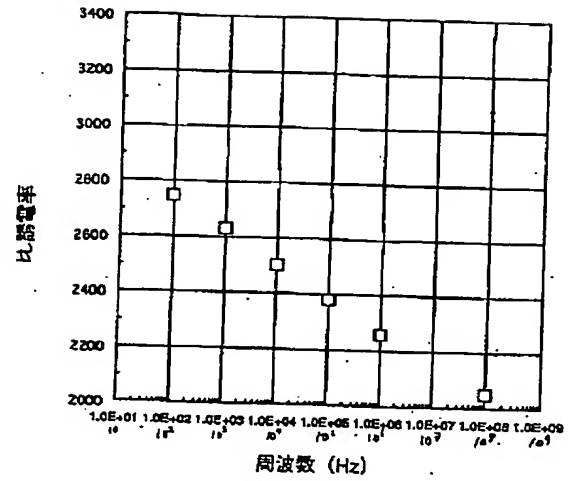
【図4】



【図5】



【図6】



* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]It is a thin film capacitor which forms an electrode layer in both sides of dielectric membrane, respectively, A thin film capacitor which arranging a lower dielectric constant object which said dielectric membrane estranges and arranges two or more split high dielectric constant bodies, and consists of amorphous SiO_2 among said two or more split high dielectric constant bodies, and constituting.

[Claim 2]The thin film capacitor according to claim 1, wherein current which a capacity extraction part is formed in a same side, respectively, and flows through an electrode layer into an electrode layer formed in both sides of dielectric membrane is made into an opposite direction.

[Claim 3]A substrate containing capacitor, wherein the thin film capacitor according to claim 1 or 2 is built in in a substrate.

[Claim 4]A split high dielectric constant body is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, Specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more, And the thin film capacitor according to claim 1 or 2, wherein the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than (-40 ** - 85 **) **15% and percentage reduction of specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression is less than 40%.

[Claim 5]A split high dielectric constant body is a thin film which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, The thin film capacitor according to claim 1 or 2 which exists within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and is characterized by the average crystal grain diameter d of a perovskite crystal being 0.10-0.25 micrometer.

(x , y)
A (0. 0 1 , 0. 0 1)
B (0. 0 1 , 0. 0 5)
C (0. 0 2 5, 0. 0 8)
D (0. 0 5 , 0. 0 5)
E (0. 1 0 , 0. 0 5)
F (0. 1 0 , 0. 0 1)

[Claim 6] It is a thin film capacitor which laminates two or more dielectric membrane and two or more electrode layers by turns, A thin film capacitor which arranging a lower dielectric constant object which said dielectric membrane estranges and arranges two or more split high dielectric constant bodies, and consists of amorphous SiO_2 among said two or more split high dielectric constant bodies, and constituting.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]Especially this invention relates to the thin film capacitor of low inductance [large scale] which is allocated in the electric circuit which carries out high-speed operation about a thin film capacitor and a substrate containing capacitor and with which the object for the bypass of a high frequency noise or change prevention of power supply voltage is presented, and the substrate having this thin film capacitor.

[0002]

[Description of the Prior Art]The demand corresponding to a miniaturization, slimming down, and high frequency etc. is becoming strong with the miniaturization of electronic equipment, and advanced features also at the electronic parts installed in electronic equipment. In the high-speed digital circuit of the computer which needs to be processed at high speed, especially a lot of information. The clock frequency of 100 MHz to hundreds of MHz and the bus between chips also has [the clock frequency in a CPU chip] 30 to 75 MHz, and improvement in the speed remarkable also in a personal computer level including a mainframe.

[0003]In order for the degree of location of LSI to increase and to stop power consumption along with increase of the element number in a chip, power supply voltage is in the tendency of a fall. It is becoming indispensable that also combine passive components, such as a capacitor, with small large scale-ization in connection with improvement in the speed of these IC circuits, densification, and voltage lowering, and the characteristic outstanding to high frequency or a high-speed pulse is shown.

[0004]In order to make a capacitor into small high capacity, it is most effective to make thin the dielectric pinched by the electrode of the couple and to thin-film-ize it. Thin film-ization conforms also to the tendency of a fall of the voltage mentioned above. On the other hand, many problems in accordance with the high-speed operation of an IC circuit are problems much more more serious than the miniaturization of each element. Among these, in the removing function of the high frequency noise which is a role of a capacitor, especially

becoming important is a function reduced by supplying the energy accumulated in the capacitor in the momentary fall of the power supply voltage produced when the simultaneous change of a logic circuit occurs simultaneously in an instant. It is what is called a decoupling capacitor.

[0005]The performance required of a decoupling capacitor is to the current variation of a load section quicker than a clock frequency to be able to supply [how] current quickly. Therefore, it must function from 100 MHz certainly as a capacitor to the frequency domain at 1 GHz. However, a actual capacitor element has a resistance component and inductance component other than an electrostatic capacity component. The impedance of a capacity component decreases with the increase in frequency, and an inductance component increases with the increase in frequency.

[0006]That is, if electric capacity of a capacitor is set to C and inductance is set to L, the resonance frequency of this element can be written to be $f_0 = 1/(2\pi\sqrt{CL})^{1/2}$, and the impedance in resonance frequency will give the resistance component R. At $f < f_0$, this element is served as a capacitor of the source of charge supply, conversely, by $f > f_0$, it will act as inductance and this element itself will be a source of release of a high frequency noise. For this reason, the inductance which the capacitor element itself has will restrict the transient current which should be supplied, and will generate the instant fall of the power supply voltage by the side of a logical circuit, or a new voltage voice as the clock frequency of IC becomes high. The error on a logical circuit will be caused as a result.

[0007]In order that especially the latest LSI may suppress the power consumption increase by increase of the total element number, power supply voltage is falling, and the acceptable variation range of power supply voltage is also small. Therefore, in order to hold down the voltage variation range at the time of high-speed operation to the minimum, the inductance which the decoupling capacitor element itself has is decreased, and to have f_0 in the high frequency side rather than the clock frequency of IC is desired.

[0008]Although it is known that it will be dependent on electrode structure or its size and the inductance of a capacitor needs optimization of electrode shape and the high-frequency-current distribution which flows through that, there is a limit also in it. Considering the decoupling capacitor as a supply source of an electric charge, in order to make not only low inductance but a voltage variation as small as possible, large scale is required.

[0009]However, if capacity is only enlarged so that he can understand from the above-mentioned formula, f_0 will become small and the function as a capacitor in high frequency will deteriorate. Although C must be made small from a viewpoint of a high frequency characteristic, as a source of charge supply corresponding to the instant fall of power supply voltage, large scale is required, and if this antimony is not solved, realization of the decoupling capacitor which can respond to the clock frequency up to 1 GHz is difficult.

[0010]By the way, three kinds of methods of decreasing inductance are considered. They

are the way the 1st makes the length of a current route the minimum, the method of making the 2nd current route loop structure and making loop disconnection area the minimum, and the method of the 3rd distributing a current route to n pieces, and setting effectual inductance to $1/n$.

[0011]The 1st method makes the capacity per unit area increase, should just attain a miniaturization, and can attain a capacitor element thin-film-izing and by miniaturizing. There is JP,60-94716,A as an example which thin-film-ized dielectric thickness to 1 micrometer or less in order to obtain a capacitor with a good high frequency characteristic with large scale.

[0012]What is necessary is just to keep it from making a uniform direction the direction of current which flows into the electrode plate or electrode layer of the couple which forms a capacitor as much as possible, since the 2nd method is an effect which carries out offset reduction of the magnetic field which one current route forms by the magnetic field which approaching another current route forms.

[0013]In the 3rd method, while low inductance-ization can be attained by carrying out multiple connection of the capacitor divided into a large number, low impedance-ization is realizable. The capacity of each divided capacitor is small and resonance frequency f_0 which shows a high frequency characteristic can be enlarged, this -- literature (Vol.37, IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility, and NO.2 (1995) besides T. H. Hubung.) 155) it is alike, it also sets and proves theoretically and experimentally in the example which has arranged many chip capacitors to the printed circuit board of the bus between chips.

[0014]What is indicated by U.S. Patent 4,853,827 is known as what utilized the 3rd method of the above. . Inserted many dielectric pellets into this by the electrode of the couple, and the gap between pellets was filled up with resin of the lower dielectric constant. The capacitor of large scale and low inductance is indicated, and the thickness of a dielectric layer inserts disc-like bulk ceramics [in 0.3 mm] (specific-inductive-capacity = 15000) 0.51 mm in diameter in 100-piece inter-electrode, By filling up the gap with low permittivity resin, the low inductance capacitor of effective capacity 312 nF/sq.-in. ($=0.4836 \text{ nF/mm}^2$) is obtained.

[0015]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, since thickness uses not less than hundreds of micrometers bulk ceramics, Even if it uses dielectric materials with big specific inductive capacity, the maximum of effective capacity is at most 1 nF/mm^2 , since one more pair of inter electrode distances are hundreds of micrometers, cannot use the 2nd above-mentioned method and cannot attain low inductance-ization by the effect of a mutual inductance.

[0016]As a low dielectric constant material, since resin is used, dielectric loss is large and is not preferred from a viewpoint of low-resistance-izing of a capacitor element. That noise rejection capability improves by making inter electrode distance of a decoupling capacitor

small, and thin-film-izing it (1 micrometer or less), the simulation proves theoretically (Z. Wu, Y. Chen, and J.Fang, and Proc. Electron. Compo. Conf. 44 --) [th and (1994)] p. -- 945. -- the specific inductive capacity of an inter-electrode dielectric -- at most -- it is a simulation to 25 and there is no description about the capacity of several 10 to several 100 which should correspond to a high integration circuit nF(s).

[0017]Although there are JP,4-211191,A and JP,8-88318,A as an example using a thin-film-dielectrics layer, The capacity per unit area of a capacitor is the maximum, 4 nF/mm² and the structure of giving low inductance although it is large do not become, and high enough resonance frequency cannot be taken.

[0018]in the present laminated chip capacitor -- the value of realizable inductance -- at most -- it is 100pH and, as for resonance frequency f_0 , capacity is set to about 50 MHz with the decoupling capacitor of 100nF. So, in order to correspond to a 1-GHz high-speed digital circuit from hundreds of MHz of future, the decoupling capacitor of the level of tens of or less pH is needed for inductance at least.

[0019]The same technical problem exists also in the type with which it is equipped in a package or a multilayer substrate. The method of attaining low inductance-ization of a capacitor has three kinds of methods, as mentioned above, but. the above -- using the dielectric membrane which shows high specific inductive capacity also in hundreds of MHz for attaining large low inductance-ization, 1) An electrode area is made small, it is necessary to make into an opposite direction the current which flows into the electrode which carries out 2 confrontations, and to realize structure which shortens the current route as much as possible, and resonance frequency needs to be not less than 100 MHz with 3 parallel block construction.

[0020]In the ferroelectric which is represented by barium titanate on the other hand and in which it has spontaneous magnetization and high specific inductive capacity is shown, The fact that the specific inductive capacity decreases according to thin-film-izing is clarified these days, in barium titanate or PZT, specific inductive capacity is at most about [1000 or less], and there is a limit also from a viewpoint of high capacity at 1 micrometer or less of thickness.

[0021]It is known for the ferroelectric with high specific inductive capacity of 1000 or more that it becomes impossible for the macroscopic spontaneous polarization to answer high frequency, and the frequency dispersion (specific inductive capacity should decrease substantially with frequency) in not less than tens of MHz is shown. Since the noise in a high-speed digital IC circuit contains the high frequency component covering a wide bandwidth, it may be unable to achieve the function as a normal source of charge supply with the material in which the dielectric dispersion in high frequency is shown.

[0022]This invention is the large scale which can respond to a 1-GHz high-speed digital circuit from hundreds of MHz, and an object of this invention is to provide the thin film capacitor and substrate containing capacitor of low inductance.

[0023]

[Means for Solving the Problem]A thin film capacitor of this invention is a thin film capacitor which forms an electrode layer in both sides of dielectric membrane, respectively, A lower dielectric constant object which said dielectric membrane estranges and arranges two or more split high dielectric constant bodies, and consists of amorphous SiO_2 among said two or more split high dielectric constant bodies is arranged, and it is constituted. It is desirable to make into an opposite direction current which a capacity extraction part is formed in a same side, respectively, and flows through an electrode layer into an electrode layer formed in both sides of dielectric membrane here.

[0024]As for a substrate containing capacitor of this invention, the above-mentioned thin film capacitor is built in in a substrate.

[0025]The above-mentioned split high dielectric constant body is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, Specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more, and the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than $(-40^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C})$ $\pm 15\%$, and it is desirable for percentage reduction of specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression to be less than 40%.

[0026]A split high dielectric constant body is a thin film which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, It is within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and it is desirable for the average crystal grain diameter d of a perovskite crystal to be 0.10-0.25 micrometer.

[0027]

	(x	,	y)
A	(0.01	,	0.01)
B	(0.01	,	0.05)
C	(0.025	,	0.08)
D	(0.05	,	0.05)
E	(0.10	,	0.05)
F	(0.10	,	0.01)

A thin film capacitor of this invention is a thin film capacitor which laminates two or more dielectric membrane and two or more electrode layers by turns, A lower dielectric constant object which said dielectric membrane estranges and arranges two or more split high dielectric constant bodies, and consists of amorphous SiO_2 among said two or more split high dielectric constant bodies is arranged, and it is constituted.

[0028]

[Function]The thin film capacitor of this invention is a decoupling capacitor which uses the

voltage plane and ground layer in a package or a multilayer interconnection board as one pair of electrodes, for example.

By dividing a dielectric layer, large scale and low inductance can be realized simultaneously and an effect remarkable in the delta I noise reduction of an ultra high-speed IC circuit can be expected.

[0029]Since low permittivity resin was filled up with the above-mentioned USP4,853,827 between dielectrics, in it, there was a problem that dielectric loss was large and followed great energy loss on the charge supply to IC, but. In this invention, by using low-loss lower dielectric constant amorphous SiO_2 for restoration between division dielectrics, Since low dielectric loss, i.e., low resistance, is realizable while being able to make small the leakage of the electric flux density of a split high dielectric constant body, being able to increase the multiple connection effect of a division capacitor and being able to improve low inductance-ization, the function as a decoupling capacitor can be improved substantially.

[0030]And since the dielectric membrane which could increase and moreover described capacity above by using the thing of the above-mentioned predetermined presentation as a split high dielectric constant body of a thin film capacitor has the small frequency dependence of specific inductive capacity, Also in a high frequency region, it can have high specific inductive capacity, and the capacity in a high frequency region can be increased.

[0031]Therefore, the thin film capacitor of this invention can attain high capacity, low inductance, and low resistance.

[0032]

[Embodiment of the Invention]The specific inductive capacity of the split high dielectric constant body in which the thin film capacitor of this invention has high specific inductive capacity of 1000 or more between the voltage plane on a substrate and a ground layer, and the shape which encloses it consists of a portion of the lower dielectric constant object of 4.

[0033]The example of basic constitution of the thin film capacitor of this invention is shown in drawing 2. In this drawing 2, it is provided in the upper surface of the substrate 1 by the electrode layer 2 as a ground layer, and on the upper surface of this electrode layer 2. As shown in drawing 3, the split high dielectric constant body 3 of the plurality [plane shape] of rectangular form is arranged in the state where it was estranged mutually, and the lower dielectric constant object 4 which becomes a crevice between these split high dielectric constant body 3 from amorphous SiO_2 is formed. The interval between split high dielectric constant body 3 shall be 50-200 micrometers, and is desirable from the point of separation of electric flux density. [of 100-200 micrometers]

[0034]The dielectric membrane 10 is constituted by two or more split high dielectric constant bodies 3 and the lower dielectric constant object 4 filled up with between these. As shown in drawing 1, the electrode layer 5 as a voltage plane is formed in the upper surface

of the dielectric membrane 10. The capacity extraction parts 6 and 7 are formed in the electrode layer 5 and the electrode layer 2 at one at the same side, respectively.

Let the current i which flows through the electrode layer (ground layer) 2 and the electrode layer (voltage plane) 5 be an opposite direction.

If the capacity extraction parts 6 and 7 which achieve connection with a power supply circuit are external capacitors, a vamp will be formed with solder and they will be connected to an external circuit, for example. As long as it is substrate built-in, connection by a beer hall may be sufficient.

[0035]In order to obtain the decoupling capacitor of low inductance with large scale, As shown by drawing 2, when the capacitor element which set C and inductance to L , set resistance to R for the capacity of the capacitor by the divided split high dielectric constant body portion, and connected them to n piece parallel is considered, the impedance of this capacitor element is $Z=1/(1/R-j\omega(L/n) + j\omega nC)$. Being able to write, the effective capacity of this capacitor element serves as nC , effective inductance serves as L/n , and effective resistance serves as R/n . Resonance frequency is $1/2\pi(LC)^{1/2}$. That is, if a multiple connection element which is given by drawing 2 is realized, it has very high resonance frequency with large scale, and the decoupling capacitor which can respond to the clock frequency from 100 MHz to 1 GHz can be made.

[0036]As a substrate material used by this invention, alumina, sapphire, a MgO single crystal, A SrTiO_3 single crystal, lower dielectric constant crystallized glass, AlN, Or plastic resin, thin film titanium covering silicon, or copper (Cu), Although nickel (nickel), titanium (Ti), tin (Sn), a stainless steel (Fe) thin film, or sheet metal is desirable, If reactivity with a thin film is small, it is cheap, and intensity is large, and alumina and sapphire are desirable from the point of the crystallinity of the metal thin film formed on a substrate and the lower electrode itself is chosen as a substrate on the other hand, Copper (Cu) sheet metal or a copper (Cu) thin film is desirable in respect of low-resistance-izing in a high frequency region.

[0037]The electrode which sandwiches the dielectric membrane of this invention has platinum (Pt), gold (Au), palladium (Pd), a copper (Cu) thin film, etc., for example, and platinum (Pt) and its golden (Au) thin film are the optimal also among these. Since reactivity with a dielectric is small and cannot oxidize easily, Pt and Au are because a lower dielectric constant phase is hard to be formed in an interface with a dielectric. electrode formation -- sol -- although there are gel, weld slag, CVD, vacuum evaporation, metallizing, etc., low-temperature composition is possible and vapor phase synthetic methods, such as the magnetron sputtering method which can deter a reaction with dielectric membrane, are desirable.

[0038]although a lower dielectric constant object consists of amorphous SiO_2 , for being filled up between split high dielectric constant body layers -- sol -- although there are methods, such as gel, weld slag, CVD, and vacuum evaporation, it is desirable for vapor

phase synthetic methods, such as the magnetron sputtering method which can deter a reaction with a high permittivity body whorl, to adopt.

[0039]As for the thickness, be [what is necessary / just although it has high permittivity in a high frequency region as a split high dielectric constant body], 1 micrometer or less is desirable. Dielectric membrane is a thin film of 2 micrometers or less of thickness which consists of a perovskite type multiple oxide crystal which contains Pb, Mg, and Nb as a metallic element, and the specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies is [the specific inductive capacity in 2500 or more and 100 MHz (room temperature)] 2000 or more.

And the temperature characteristics of specific inductive capacity are less than (-40 ** - 85 **) **15%, and that whose percentage reduction of the specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression is less than 40% is desirable.

[0040]It is the dielectric membrane which consists of a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element as other examples of dielectric membrane, these ingredients -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- in the bottom, x and y at the time, It is within limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A in drawing 1, and that whose average crystal grain diameter d of a perovskite crystal is 0.10-0.25 micrometer is also used.

[0041]Although especially the dielectric membrane above-mentioned in this invention is desirable, it may be dielectric membrane, such as PZT except having described above, PLZT, BaTiO_3 , SrTiO_3 , and Ta_2O_5 , and is not limited in particular. Such a dielectric layer is produced by publicly known methods, such as PVD, a CVD method, and a sol gel process.

[0042]The reason the dielectric membrane of the presentation expressed with the above-mentioned Pb-Mg-Nb system and $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ is desirable, Since it does not have macroscopic spontaneous polarization, the dielectric dispersion in high frequency is small, and it is because it was predicted theoretically that high specific inductive capacity is shown by fluctuation of the ion arrangement in a nano meter scale. In order to produce as a thin film gestalt, without changing the structure fluctuation of the nano meter scale in these bulk gestalt, Vapor phase synthetic methods, such as a sol gel process which can control the ion arrangement in composition ratio and a nano-scale from the stage in early stages of material composition or magnetron sputtering, and MOCVD, are the optimal. Therefore, what is called a Pb system relaxer dielectric that takes polarized structure in a local nano meter scale although it does not have macroscopic spontaneous polarization in bulk ceramics as a thin film candidate material, Its attention was paid to the $\text{Ba}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Ti}) \text{O}_3$ system material in which a high dielectric constant is shown by coexistence of a phase although it did not have spontaneous polarization after all.

[0043]When producing a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3$ (PMN) thin film, The MgNb complex alkoxide

molecule which has a stable Mg-O-Nb combination under existence of the organic metallic compound which has other nucleophilicity, Or by using the PMN precursor solution which compounded the MgNb complex alkoxide molecule using the sol hydrolyzed selectively as a MgNb precursor, the dielectric constant in 1 kHz (room temperature) of test frequencies can produce the PMN thin film which has high specific inductive capacity of 2500 or more. [0044]The frequency dependence of a dielectric constant is small, also in 100 MHz of test frequencies, specific inductive capacity shows 2000 or more, and this thin film has it as a thin film capacitor material also in high frequency. [useful]

[0045]On the other hand, as for BaTiO_3 of a single crystal or bulk ceramics, a phase transition point exists in 120 °C and 10 °C-70 °C, and it is just going to be known well that specific inductive capacity will become high in the neighborhood. In the dielectric membrane of this invention, by replacing the Ti atoms of BaTiO_3 by Zr atom and Sn atom, when the phase transition point of three points is shifted near a room temperature and three kinds of phase transition peaks lap at a room temperature, high specific inductive capacity is realized. That is, the coexistence effect of the phase in a nano meter scale is realized also in the thin film gestalt.

[0046]When the average crystal grain diameter in a thin film is made small, in order to change from strong dielectric character to usual state dielectric character, decline in the specific inductive capacity in the state where it required direct current voltage although some specific inductive capacity fell is controlled, and DC bias characteristics become good. In order that the spontaneous polarization which is the origin of ferroelectricity may moreover disappear, the frequency dispersion of the specific inductive capacity resulting from spontaneous polarization becomes small, and big specific inductive capacity is shown also in not less than 100-MHz high frequency.

[0047]Production of a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) thin film is explained.

[0048]At least one sort of lead compounds first chosen from leaden (Pb) organic acid salt, mineral salt, and an alkoxide R_1OH , It mixes to the solvent shown by $\text{R}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$ and R_3COOH ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: with a carbon numbers of one or more alkyl group). When a lead compound contains crystal water at this time, dehydrating treatment is carried out so that water may not exist in produced Pb precursor solution.

[0049]Next, the organic acid salt of Mg and Nb, mineral salt, at least one sort of Mg compounds chosen from an alkoxide, Nb compound is mixed to the solvent shown by the mole ratio of Mg:Nb=1:2 by R_1OH , $\text{R}_2\text{OC}_2\text{H}_4\text{OH}$, and R_3COOH ($\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$: with a carbon numbers of one or more alkyl group). The MgNb complex alkoxide molecule which performs predetermined operation after mixing, has absorption near 656-cm^{-1} in an IR spectrum, and has a stable Mg-O-Nb combination under existence of the organic metallic compound of other nucleophilicity is compounded.

[0050]In order to obtain the MgNb complex alkoxide molecule which has absorption near

656-cm⁻¹ in an IR spectrum, there are the following methods. (1) How to promote the deether reaction in intramolecular by mixing the alkoxide raw material of Mg and Nb to a solvent, and raising the temperature of a solution till the boiling point of a solvent, for example, performing reflux operation under coexistence of the catalyst of acid etc. (2) How to add the stabilizing agent represented by an acetic anhydride, ethanolamine, etc. after mixing the alkoxide raw material of Mg and Nb to a solvent as mentioned above, raising the temperature of a solution till the boiling point of a solvent and performing composite-ization by reflux operation. (3) How to promote the deester reaction in intramolecular by the reflux operation of carboxylate of Mg, and the alkoxide of Nb. (4) Promote the dealcoholization reaction in intramolecular by the reflux operation of hydroxide of Mg, the alkoxide of Nb or the alkoxide of Mg, and hydroxide of Nb. (5) How to add stabilizing agents, such as the above-mentioned acetic anhydride and ethanolamine, in order to make nucleophilicity of a lead precursor small. By using one technique of more than, the MgNb complex alkoxide molecule which has a stable Mg-O-Nb combination under existence of other nucleophilicity organic metallic compounds is compoundable. The point of having a stable Mg-O-Nb combination also among these to the method of of (2) and (3) is desirable.

[0051]The mixed solution of water and a solvent is made under ** the compound above-mentioned MgNb complex alkoxide solution, partial hydrolysis is performed, and the MgNb sol in which the above-mentioned MgNb complex alkoxide carried out the polycondensation is made to form. Partial hydrolysis is the method of replacing a part of alkoxyl group of intramolecular by a hydroxyl group, and carrying out a polycondensation by drying or the dealcoholization reaction in the replaced intramolecular.

[0052]Produced Pb precursor solution, a MgNb complex alkoxide solution, or MgNb sol is mixed by the mole ratio of Pb:(Mg+Nb) =1:1, and it is considered as a PMN precursor solution.

[0053]The produced PMN precursor solution is formed with techniques, such as a spin coat method, a dip coating method, and a spray method, on a substrate.

[0054]Heat treatment is performed for 1 minute at the temperature of 300-400 ** after membrane formation, the organic matter which remained in the film is burned, and it is considered as a gel film. As for 1 time of thickness, 0.1 micrometer or less is desirable.

[0055]After repeating membrane formation-heat treatment until it becomes predetermined thickness, it calcinates at 750-850 **, and the dielectric membrane of the crystalline substance of this invention is produced. Although the thickness of the obtained dielectric membrane is 2 micrometers or less, it is because capacity will become small when a routing counter increases and a capacitor is constituted if it becomes thicker than this. Its 1 micrometer or less is desirable in respect of the ease of manufacture, and membranous degradation, and especially when the thickness of dielectric membrane takes membranous insulation into consideration further, its 0.3-1 micrometer is desirable.

[0056]Also in the bottom of existence of other nucleophilicity organic metallic compounds using the technique of stabilizing the promotion of a reaction between the metallic

compounds of Mg and Nb, and a complex alkoxide molecule, when such a PMN thin film compounds a MgNb complex alkoxide molecule, The feature is that is made to compound the MgNb complex alkoxide which has a stable Mg-O-Nb combination, and mixes the solution and Pb precursor solution containing this MgNb complex alkoxide molecule, and it compounds a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ precursor solution.

[0057]The MgNb precursor solution obtained by such a technique, In an infrared absorption spectrum (the following, IR spectrum), it has absorption near 656-cm^{-1} , The MgNb complex alkoxide molecule which already has the structure near a cholane byte (MgNb_2O_6) in the stage of a solution and which has a firm Mg-O-Nb combination is formed. For this reason, a $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ precursor is formed, without being stable and destroying Mg-O-Nb combination to other nucleophilicity organic metallic compounds (for example, lead acetate).

[0058]The dielectric membrane of this invention is obtained by applying and calcinating this PMN precursor solution. In the case of a PMN thin film, the specific inductive capacity in 1 kHz (room temperature) of test frequencies by this 2500 or more. In the temperature characteristics of 2000 or more and specific inductive capacity, the percentage reduction of the specific inductive capacity at the time of direct-current 5v/micrometer electric field impression will be [the specific inductive capacity in 100 MHz (room temperature)] less than 40% less than (-40 ** - 85 **) **15%.

[0059]By carrying out hydrolysis treatment of the above-mentioned MgNb complex alkoxide molecule selectively, the MgNb sol of several nanometer order is formed and the Pb ($\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}$) O_3 precursor containing the MgNb sol of several of this nanometer order is formed. The dielectric membrane of this invention is obtained by applying and calcinating this PMN precursor solution. Thereby, the same characteristic as the above is obtained.

[0060]In thickness, the specific inductive capacity in 1 kHz of test frequencies at 2 micrometers or less 3000 or more [and]. When the specific inductive capacity in 100 MHz pinches the dielectric membrane which consists of a good perovskite type multiple oxide of temperature characteristics as highly as 2500 or more by the electrode of a couple, the thin film capacitor of high permittivity can be obtained.

[0061]A $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ system thin film is explained.

[0062]As for the dielectric membrane of this invention, when expressed ** and $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, x and y have the relation shown in drawing 1, and moreover, the average crystal grain diameter d satisfies 0.10-0.25 micrometer.

[0063]x and y carried out here within the limits surrounded by line segment A-B-C-D-E-F-A shown in drawing 1 because the temperature change rates of electric capacity became larger than **8% in -25-85 ** in being up rather than line segment B-C-D-E in drawing 1. When it is on the right of line segment E-F, it is because x becomes smaller than 1200 in specific inductive capacity in being larger than 0.10.

[0064]It is because the rate of change of the specific inductive capacity to a DC bias has x in the tendency which becomes larger than 30% in being smaller than 0.01 when it is on the left of line segment A-B namely. It is because y is in the tendency for specific inductive capacity to become small according to the size effect of BaTiO_3 further again in being smaller than 0.01 when it is caudad rather than line segment F-A namely.

[0065]In this invention, it is desirable from the point that it has large specific inductive capacity that there is relation between x and y within limits surrounded by line segment A-B-D-G-A in drawing 1, and it improves the temperature characteristics and DC bias characteristics of electric capacity. Here, the points G (x, y) are (0.05, 0.01).

[0066]The average crystal grain diameter d was 0.10-0.25 micrometer because the average crystal grain diameter d had small specific inductive capacity when smaller than 0.10, and the temperature characteristics also worsened. It is because the rate of change of the specific inductive capacity to a DC bias will become large if the average crystal grain diameter d becomes larger than 0.25 micrometer. As for the average crystal grain diameter d, it is desirable that it is 0.14-0.25 micrometer from the point of improvement in specific inductive capacity.

[0067]As for the thickness of the dielectric membrane of this invention, 0.3-2 micrometers is desirable especially 5 micrometers or less from a viewpoint of insulation-proof and membranous homogeneity.

[0068]The dielectric membrane of this invention is a perovskite type multiple oxide which contains Ba, Ti, Zr, and Sn as a metallic element first, The value of x and y when these ingredients are expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ produces the raw material solution within the limits surrounded by the line segment of drawing 1, After applying this solution on a substrate, heat treatment desiccation is carried out, spreading and heat treatment are repeated, and it is obtained by forming and calcinating the film of desired thickness.

[0069]That is, the dielectric membrane of this invention has a desirable thing in which control of the crystal grain diameter in control of a presentation of each ingredient, thickness, and a particle field (0.05-1 micrometer) is comparatively easy and to form by the following methods.

[0070]First, an organic metallic compound like Ba, Ti, Zr, the organic acid salt containing each metal ion of Sn, mineral salt, or a metal alkoxide is used as a starting material, It mixes so that the range of x and y in $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ may serve as a presentation with which it is satisfied of within the limits of the line segment of drawing 1, and a raw material solution is prepared. Next, this raw material solution is applied on a substrate. Spreading of a solution can be performed by various methods, such as spin coating and dip coating. It may prepare at the presentation of ** and a request to produce independently a $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ and $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ solution, and apply it by turns.

[0071]Next, in order to remove an organic matter from the coat applied on the substrate in this way, heat treatment is performed for 5 seconds - 2 minutes at 200-600 ** in the

atmosphere, and after this, in order to crystallize, heat treatment for crystallization is performed for 30 seconds - 10 minutes at 700-900 °C in the atmosphere. The dielectric membrane of desired thickness is obtained by repeating a series of processes of these spreading - heat treatment for crystallization, In order to obtain the average crystal grain diameter of 0.10-0.25 micrometer finally, 3-hour calcination for 10 minutes - is performed at 1050-1140 °C in an oxygen containing atmosphere, and the dielectric membrane of 5 micrometers or less, for example, this invention of 0.3-2 micrometers of thickness, is obtained. An average crystal grain diameter is controllable by calcination temperature or firing time.

[0072]In this invention, although Sr, Ca, Na, etc. may mix at 1 or less % of the weight as an inevitable impurity, it is uninfluential in the characteristic.

[0073]Ba(Ti, Zr) O₃ and Ba(Ti, Sn) O₃ other than the crystal phase to which the obtained dielectric membrane is expressed with BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃ may deposit.

[0074]In such a BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃ system thin film. By carrying out specified quantity substitution of the Ti atoms of BaTiO₃ by Zr atom and Sn atom, when the phase transition point of three points is shifted near a room temperature and three kinds of phase transition peaks lap at a room temperature, high specific inductive capacity is realized.

[0075]In BaTi_{1-A}Zr_AO₃ and BaTi_{1-B}Sn_BO₃. Since the phase transition points of three points differ to the same amount of B site substitution, temperature characteristics become good by adjusting x and y in BaTi_{1-x-y}Zr_xSn_yO₃, maintaining high permittivity.

[0076]Since paraelectrics character appears in ferroelectric character when the average crystal grain diameter in a thin film is furthermore made fine, decline in the specific inductive capacity in the state where it required direct current voltage although some specific inductive capacity fell is controlled, and DC bias characteristics become good.

[0077]Also in a high frequency region like 100 MHz (room temperature) of test frequencies, in order that the spontaneous polarization which is the origin of ferroelectricity may disappear, the frequency dispersion of the dielectric constant resulting from spontaneous polarization becomes small, and also in a high frequency region, it has big specific inductive capacity further again.

[0078]Namely, in the ceramic condenser of this invention the specific inductive capacity of dielectric membrane, It is 1200 and 1100 or more in 1 kHz of test frequencies, and 100 MHz, respectively, Since the temperature characteristics of electric capacity and the percentage reduction (DC bias characteristics) of the electric capacity satisfy the B weighting in the JIS of a capacitor, and according to direct-current-voltage impression are as small as less than 30% at the time of a 5v/micrometer applied electric field, Not only in a low frequency wave, the ceramic condenser outstanding as a capacitor for high frequency circuits, such as an IC like a bypass capacitor or a decoupling capacitor, can be obtained.

[0079]Although drawing 2 indicated the single plate type thin film capacitor, of course in the

invention in this application, it may be a thin film capacitor of the lamination type which is not limited to this and formed two or more dielectric membrane and two or more electrode layers by turns.

[0080]

[Example]First, the dielectric membrane which consists of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$, and the dielectric membrane with which it is expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ were produced, and the characteristic was measured.

[0081]** Weighing of production acetic acid Mg and Nb ethoxide of dielectric membrane which consist of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ is carried out by the mole ratio of 1:2, Reflux operation (it is 24 hours at 124 **) was performed in 2-methoxyethanol, and the MgNb complex alkoxide solution (Mg=4.95mmol, Nb10.05mmol, 2-methoxyethanol 150mmol) was compounded. Next, the 2-methoxyethanol of lead acetate (anhydride) 15mmol and 150mmol was mixed, and Pb precursor solution was compounded by the distillation operation in 120 **.

[0082]The MgNb precursor solution and Pb precursor solution were mixed so that it might be set to mole-ratio $\text{Pb}:(\text{Mg}+\text{Nb}) = 1:1$, and it agitated enough at the room temperature, and the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ (PMN) precursor solution was compounded. The concentration of this solution was diluted with 2-methoxyethanol about 3 times, and it was considered as the coating solution.

[0083]Next, after applying and drying said coating solution by a spin coater on the silicon on sapphire in which the 1st electrode layer was formed, it heat-treated for 1 minute at 300 **, and the gel film was produced. After repeating operation of spreading-heat treatment of a coating solution, calcination for 1 minute (inside of the atmosphere) was performed at 830 **, and the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film was obtained.

[0084]The concentration of this solution was diluted with 2-methoxyethanol about 3 times, and it was considered as the coating solution. After Pt (111) used as an electrode made the surface of the above-mentioned Pt electrode on the sapphire single crystal substrate by which weld slag vacuum evaporation was carried out apply and dry said coating solution by a spin coater at 650 **, it heat-treated for 1 minute at 300 **, and the gel film was produced. After repeating operation of spreading-heat treatment of a coating solution, calcination for 1 minute (inside of the atmosphere) was performed at 830 **, and three kinds of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin films, 0.5 micrometer of thickness, 1.0 micrometer, and 2.0 micrometers, were obtained. When the perovskite yield was calculated from the X diffraction result of the obtained thin film, it was about 95%, respectively.

[0085]A gold electrode 0.2 mm in diameter is formed in all the produced thin film surfaces by weld slag vacuum evaporation, As a result of producing a thin film capacitor and searching for specific inductive capacity and dielectric loss on conditions (25 ** and 1 kHz (Ac100mV)) using an LCR meter (product 4284A made by Hewlett Packard), specific

inductive capacity was 2620 and dielectric loss was 0.036, respectively. The temperature-characteristics evaluation result of the specific inductive capacity in a -40 °C to +85 °C temperature requirement is shown in drawing 4. The temperature change rates ($\Delta k/k$ (25 °C)) of the specific inductive capacity k were -9.6% to +6.0%, and less than 15%. It is specific inductive capacity [in $\Delta k/k$ can be set to variation with a specific inductive capacity of -40 °C to +85 °C, and $\Delta k/k$ (25 °C) / 25 °C].

[0086]The direct-current electric field dependency of specific inductive capacity is shown in drawing 5. The percentage reduction of the specific inductive capacity in a 5V/micrometer direct-current electric field was less than 40%.

[0087]The impedance characteristic in 1.8 GHz was measured using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard) from 1 MHz of the above-mentioned thin film capacitor. An electrode area and electrode thickness were changed and the capacity C and the inductance L of the thin film capacitor were adjusted so that the resonance frequency of a thin film capacitor might be set to not less than 300 MHz. It was 2040, when capacity was computed from the impedance in 100 MHz of test frequencies and having been asked for specific inductive capacity. The frequency characteristic of specific inductive capacity is shown in drawing 6.

[0088]Temperature characteristics and direct-current electric field dependency were the same as the result in 1 kHz.

[0089]°C Tetra-°C- propoxytitanium which is a production starting material of the dielectric membrane with which it is expressed as $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, A tetra-n-propoxyzirconium and tetra-°C- propoxytin were melted in 2-methoxyethanol which is a solvent, and the titanium solution, the zirconium solution, and tin fluid of 0.4M (mol/l.) concentration were produced, respectively. Metal barium was dissolved in 2-methoxyethanol which is a solvent, and the barium fluid of 0.4 M concentration was produced. four sorts of these solutions -- $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ -- a table -- it mixed so that x and y at the time might become a value of Table 1 in the bottom, and the raw material solution was prepared.

[0090]Subsequently, heat treatment desiccation was performed for 1 minute at 300 °C among the atmosphere to the coat obtained by carrying out the spin coat of these each raw material solution on a platinum (Pt) board, respectively, and heat treatment for crystallization was performed for 5 minutes at 750 °C among the atmosphere after this. The dielectric membrane which forms the thin film a 30 times repetition deed and whose thickness are 0.8 micrometer about a series of processes from spreading of the solution by such a spin coat to heat treatment for crystallization, performs calcination at 1050-1140 °C among oxygen environment for 1 hour, and has the average crystal grain diameter d of Table 1 by 0.6 micrometer of thickness was obtained.

[0091]When X diffraction measurement (XRD) analyzed the obtained dielectric membrane, as for all, the peak of the perovskite type oxide was checked. Dielectric membrane was observed with the scanning electron microscope (SEM), and the average crystal grain

diameter was measured. Evaluation of dielectric characteristics vapor-deposited Au on dielectric membrane, was used as the upper electrode, and was performed by forming the Pt layer and plate capacitor which are lower electrodes. The LCR meter performed measurement and they could be $f = 1$ kHz of test frequencies, and impressed-electromotive-force $V_{rms} = 100$ mV. A rate of change with the specific inductive capacity (K) in a room temperature, a dielectric loss (DF), and an electric capacity of -25°C and 85°C is measured, and these results are shown in Table 1.

[0092] A rate of change (%) with an electric capacity of -25°C makes -25°C electric capacity C_{-25} . When electric capacity of 25°C is made into C_{25} , by $\times(C_{-25}-C_{25}) / C_{25} \times 100$, ask and a rate of change (%) with an electric capacity of 85°C . When electric capacity of 85°C was made into C_{85} and electric capacity of 25°C was made into C_{25} , it asked by $\times(C_{85}-C_{25}) / C_{25} \times 100$. When it was considered as electric capacity C_1 when electric capacity C_0 when not impressing voltage for DC bias characteristics and the voltage of 5V/micrometer were impressed, it asked by $(C_0-C_1)/C_0 \times 100$ and indicated to Table 1.

[0093] Characterization at 1 MHz - 1.8 GHz was performed using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard, fixture HP16092A). Measurement of the impedance frequency characteristic estimated the equivalent series capacitance at 100 MHz (room temperature), and it asked for specific inductive capacity by it. These results are shown in Table 1.

[0094]

[Table 1]

試料 No.	x 値	y 値	平均結晶 粒径 d (μm)	比誘電 率 K 1kHz	比誘電 率 K 100MHz	誘電損失 DF (%)	DC偏置 特性 E=5V/ μm (%)	静電容量の 温度変化率 (%)	
								-25 $^{\circ}\text{C}$	85 $^{\circ}\text{C}$
1	0.010	0.010	0.25	1890	1701	2.76	24.3	-4.50	-4.2
2	0.010	0.020	0.22	1790	1629	2.62	24.2	-5.60	-2.2
3	0.010	0.035	0.21	1780	1655	2.43	25.1	-5.32	-3.0
4	0.010	0.050	0.19	1770	1663	2.23	27.0	-5.08	-3.9
5	0.010	0.065	0.17	1735	1648	2.15	29.2	-3.80	-13.5
6	0.025	0.010	0.20	1473	1369	2.42	17.3	-5.50	-1.4
7	0.025	0.020	0.17	1510	1419	2.23	17.5	-7.10	1.8
8	0.025	0.035	0.15	1520	1444	2.20	18.0	-6.50	1.9
9	0.025	0.050	0.14	1520	1444	2.06	19.9	-5.80	2.0
10	0.025	0.065	0.13	1500	1455	1.81	22.4	-6.00	-7.3
11	0.025	0.080	0.13	1325	1285	1.73	25.0	2.20	-7.7
12	0.025	0.100	0.10	1115	1093	1.55	26.1	12.50	-21.0
13	0.050	0.010	0.17	1490	1430	2.54	23.4	-5.40	-2.0
14	0.050	0.020	0.15	1540	1478	2.21	23.5	-6.20	1.6
15	0.050	0.035	0.14	1520	1474	2.16	25.1	-5.80	0.7
16	0.050	0.050	0.14	1505	1459	2.11	26.5	-5.30	0
17	0.050	0.065	0.12	1500	1470	1.76	28.6	-8.00	-13.3
18	0.080	0.010	0.15	1340	1299	2.37	18.6	-3.90	-1.6
19	0.080	0.020	0.14	1380	1352	2.10	18.3	-4.50	0.7
20	0.080	0.035	0.13	1375	1347	2.07	21.0	-4.30	0
21	0.080	0.050	0.12	1350	1323	2.00	22.5	-3.60	-0.9
22	0.080	0.065	0.11	1320	1293	1.92	23.5	-5.80	-14.0
23	0.100	0.010	0.13	1205	1169	2.20	14.7	-2.50	-1.1
24	0.100	0.020	0.13	1240	1202	2.01	15.3	-3.20	0
25	0.100	0.035	0.12	1225	1200	1.95	16.8	-2.70	-0.8
26	0.100	0.050	0.10	1200	1176	1.88	18.2	-2.10	-1.7
27	0.100	0.065	0.09	1170	1158	1.75	20.7	5.50	-13.2
28	0.110	0.010	0.12	1080	1058	2.11	11.0	-1.30	-0.7
29	0.110	0.050	0.08	1030	1019	1.67	16.0	-1.40	-3.1

[0095]As shown in Table 1, the dielectric membrane of this invention surrounded by the line segment of the point A, B, and C of drawing 1, D, E, F, and A, The specific inductive capacity at 1 kHz and 100 MHz (room temperature) has 1200 and high permittivity of 1100 or more, respectively, and its temperature change rates of electric capacity are also as small as **8% or less, and it understands [2.76% or less and] that dielectric loss is also small.

[0096]In a with a particle diameter [below 0.10 micrometer] sample (No.27, 29), the specific inductive capacity at 1 kHz is less than 1200, or the specific inductive capacity of 100 MHz will be less than 1100.

[0097]Change of electric capacity [as opposed to a DC bias at this invention], At the time of 5v [/micrometer] impression, it is less than 30% of fall, and the specific inductive capacity at 1 kHz and 100 MHz (room temperature) is 1200 and 1100 or more, respectively, To the temperature change rates of electric capacity being less than **8%, in the example besides the range, the specific inductive capacity at 1 kHz is all less than 1200, or the specific inductive capacity of 100 MHz will be less than 1100. It turns out that reduction of the electric capacity by the temperature change rates of electric capacity also exceeding

**10%, or impressing a DC bias is large.

[0098]The average crystal grain diameter in which this invention persons produced the granular material as a raw material is 10 micrometers, Thickness produces the sintered compact of the conventional $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ (x is 0.05 and y is 0.05) which is 20 micrometers, The place which measured specific inductive capacity and the rate of change of the electric capacity to a DC bias like the above, In the grade with which it is satisfied of the F characteristic of JIS, i.e., -25-85 **, although the specific inductive capacity at 1 kHz was as high as 15000, it was the fall whose electric capacity by 5v/micrometer DC-bias impression is 70%, and, moreover, the temperature characteristics of electric capacity were about -30 to +85%. The specific inductive capacity of 100 MHz was 10500.

[0099]Example 1 production was performed in the procedure as follows. The 1st platinum electrode layer was formed by the weld slag of the platinum target with the 1st mask pattern on the 0.25-mm-thick alumina sintered body board. Formation of the electrode layer used the high frequency magnetron sputtering method. Ar gas was introduced in the process chamber as gas for weld slag, and the pressure was maintained to 6.7 Pa with evacuation.

[0100]A substrate holder and three target holders are installed in a process chamber, and the weld slag from three kinds of target materials is possible. The substrate holder was moved to the target positions of the material kind which forms membranes at the time of weld slag, and the distance between substrate-targets was fixed to 60 mm.

[0101]Between the substrate holder and the target, the seal of approval of the high frequency voltage of 13.56 MHz was carried out by the external RF generator, by the magnetron magnetic field formed with the permanent magnet installed in the target back, high-density plasma was made to generate near the target, and the weld slag of the target surface was performed. The seal of approval of high frequency voltage was possible independently of three targets, and in this example, the seal of approval of it was carried out only to the target of the maximum contiguity in a substrate, and it generated plasma. The substrate holder has a heating machine style with a heater, and the substrate temperature under weld slag membrane formation was controlled to become fixed.

[0102]Three kinds of 0.1-mm-thick metallic masks are installed in the target side of the substrate installed in the substrate holder, and it was considered as the structure which a required mask can set to a substrate film formation surface according to a membrane formation pattern.

[0103]After applying and drying the coating solution which consists of $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ obtained by [as having described above] by a spin coater on the silicon on sapphire in which the 1st electrode layer was formed, it heat-treated for 1 minute at 300 **, and the gel film was produced. After repeating operation of spreading-heat treatment of a coating solution, calcination for 1 minute (inside of the atmosphere) was performed at 830 **, and the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film was obtained.

[0104]Resist was applied on the obtained above-mentioned dielectric membrane, and

negatives were exposed and developed according to the photo lithography process, and by the wet etching which makes this a mask, dielectric membrane was patterned after pattern shape and the split high dielectric constant body was produced. Next, the 3rd mask pattern was set and the lower dielectric constant object was formed between split high dielectric constant bodies by the weld slag of the SiO_2 target. This lower dielectric constant object (specific inductive capacity 4.0) adjoins a split high dielectric constant body, and in order that an electric field may concentrate on a split high dielectric constant body, it is established in order to form the multiple connection structure by a split high dielectric constant body as a capacitor element.

[0105]Then, the 2nd platinum electrode layer was formed by the sputtering technique. The upper electrode, i.e., a power side, was formed by the weld slag of the platinum target. As a capacity extraction part, the lower electrode is greatly set up as compared with an upper electrode. The area of each split high dielectric constant body is $0.2 \times 0.2\text{-mm}^2$, and the width of a lower dielectric constant object is 0.1 mm. The area of the dielectric membrane of the whole element is $3 \times 3\text{-mm}^2$, and the unit capacitor formed from a split high dielectric constant body is the thin film capacitor by which 100-piece multiple connection was carried out.

[0106]The impedance characteristic in 1.8 GHz was measured using the impedance analyzer (HP4291A by Hewlett Packard) from 1 MHz of the produced thin film capacitor. 196nF (per unit capacitor 1, 1.96nF) and effective inductance were [effective capacity / 8pH (per unit capacitor 800pH) and the effective resistance of 15mohm (1.5ohms per unit capacitor) and resonance frequency] 127 MHz. The thing with large resistance per unit capacitor is because the Pt membrane electrode of sub mum thickness is used.

It is possible to make electrode thickness into low resistance further by making it thicker.

[0107]If what is necessary shall be just to make small area of each split high dielectric constant body divided and the width of $0.1 \times 0.1\text{-mm}^2$ and low permittivity layers shall be 0.05 mm in order to move resonance frequency to the high frequency side more, will become comparable [effective capacity] as said example, but. Since the number of unit capacitors will be 4 times, resonance frequency can be considered as about 254 MHz and twice.

[0108]Effective capacity was [120pH and the effective resistance of 210nF and effective inductance] 48mohms when the low permittivity resin which consists of polyimide resin instead of amorphous SiO_2 was filled up with the above-mentioned structure as a comparative example.

[0109]The coating solution which consists of example $2\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$ ($x=0.05$, $y=0.02$, sample No.14 of Table 1) was produced as mentioned above, and the thin film capacitor of the same electrode shape as the sample of Example 1 was produced like the

above-mentioned Example 1. It asked like the above-mentioned example about the characteristic of this thin film capacitor.

[0110]Effective capacity was [10pH and the effective resistance of 102nF and effective inductance] 14mohms.

[0111]

[Effect of the Invention]As explained in full detail above, the lower dielectric constant object which consists of a split high dielectric constant body and amorphous SiO₂ constituted dielectric membrane from this invention.

Therefore, large scale and low inductance can be realized simultaneously and noise reduction of an ultra high-speed IC circuit can be planned.

[0112]Namely, since it was filled up with low-loss lower dielectric constant amorphous SiO₂ between split high dielectric constant bodies, Since low dielectric loss, i.e., low resistance, is realizable while making small the leakage of the electric flux density of a split high dielectric constant body and being able to promote low inductance-ization, efficient charge supply to IC can be carried out.

[0113]Effective capacity is the large scale of 100 or more nF, and Therefore, and low inductance (10 or less pH), A thin film decoupling capacitor with the resonance frequency of not less than 100 MHz can be provided, and effective removal of the simultaneous change noise in the high-speed digital IC circuit which operates by a 1-GHz clock frequency from several 100 MHz, and steady stabilization of power supply voltage can be attained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]In empirical formula $\text{BaTi}_{1-x-y}\text{Zr}_x\text{Sn}_y\text{O}_3$, it is the figure which indicated x on the horizontal axis and indicated y on the vertical axis.

[Drawing 2]It is a perspective view showing the basic constitution of the thin film capacitor of this invention.

[Drawing 3]It is a top view in the state where the electrode layer of the upper part of drawing 2 was omitted.

[Drawing 4]It is a figure showing the temperature characteristics of the specific inductive capacity in 1 kHz of test frequencies of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Drawing 5]It is a figure showing the direct-current electric field dependency of the specific inductive capacity in 1 kHz of test frequencies of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Drawing 6]It is a figure showing the frequency characteristic of the specific inductive capacity of the $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ thin film produced in the example.

[Description of Notations]

- 1 ... Substrate
- 2, 5 ... Electrode layer
- 3 ... Split high dielectric constant body
- 4 ... Lower dielectric constant object
- 6, 7 ... Capacity extraction part
- 10 ... Dielectric membrane

[Translation done.]